

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



***DEGRADACIÓN TERMOCATALÍTICA Y FUNCIONALIZACIÓN DE POLIESTIRENO  
CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE Cu(II) Y Pb(II) DE  
DISOLUCIONES ACUOSAS***

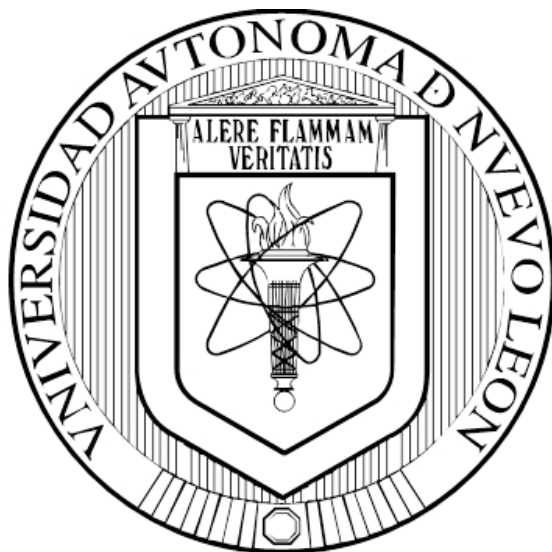
**POR**

**JOSÉ PABLO REYNA SÁNCHEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

**AGOSTO, 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

***DEGRADACIÓN TERMOCATALÍTICA Y FUNCIONALIZACIÓN DE POLIESTIRENO  
CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE Cu(II) Y Pb(II) DE  
DISOLUCIONES ACUOSAS***

**POR**

**JOSÉ PABLO REYNA SÁNCHEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

**AGOSTO, 2016**

***DEGRADACIÓN TERMOCATALÍTICA Y FUNCIONALIZACIÓN DE  
POLIESTIRENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN  
LA REMOCIÓN DE Cu(II) Y Pb(II) DE  
DISOLUCIONES ACUOSAS***

Aprobación de la tesis:

---

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano  
Directora de tesis

---

M. C. Nancy Adriana Pérez Rodríguez  
Co-directora de tesis

---

Dr. Bernabé Rivas Quiroz  
Asesor externo

---

Dra. Perla Elizondo Martínez  
Comité revisor

---

Dra. Susana Thelma López Cortina  
Comité revisor

---

M. C. Hortensia Maldonado Textle  
Comité revisor

---

Dra. Aracely Hernández Ramírez  
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

***DEGRADACIÓN TERMOCATALÍTICA Y FUNCIONALIZACIÓN DE  
POLIESTIRENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN  
LA REMOCIÓN DE Cu(II) Y Pb(II) DE  
DISOLUCIONES ACUOSAS***

Aprobación de la tesis:

---

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano  
Directora de tesis

---

Dra. Perla Elizondo Martínez  
Secretaria

---

Dra. Susana Thelma López Cortina  
Vocal 1

---

M. C. Hortensia Maldonado Textle  
Vocal 2

---

Dra. Aracely Hernández Ramírez  
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

**L. Q. I. José Pablo Reyna Sánchez**

**Fecha de Graduación: Agosto, 2016**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: DEGRADACIÓN TERMOCATALÍTICA Y FUNCIONALIZACIÓN DE POLIESTIRENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE Cu(II) Y Pb(II) DE DISOLUCIONES ACUOSAS**

**Número de páginas: 126**

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Analítica Ambiental**

**Área de estudio: Química Analítica Ambiental**

**Propósito y Método del Estudio:** Debido al consumo excesivo de poliestireno y la poca o nula recuperación del mismo, la contaminación por acumulación de plásticos en el ambiente ha generado una problemática ambiental muy importante, por lo que surge la necesidad de emplear el poliestireno en otras áreas y añadirle un mayor tiempo de vida útil. En este trabajo se estudiaron la degradación termocatalítica con zeolita en decahidronaftaleno y la funcionalización de poliestireno con acrilamida en tetrahidrofurano. Se caracterizó el material antes y después de la degradación y de la funcionalización mediante FTIR, GPC, FE-SEM, TGA y DSC. Se evaluó la capacidad de adsorción de Cu(II) y Pb(II) del poliestireno degradado y funcionalizado empleando un diseño central compuesto  $2^4$  y se optimizaron las condiciones de adsorción aplicando la metodología de superficie de respuesta. Se seleccionó el metal que mejor se adsorbió sobre el polímero para estudiar los posibles mecanismos de adsorción e interacciones, la determinación de la capacidad máxima de adsorción y la reutilización del material mediante ciclabilidad de carga-descarga.

**Conclusiones y contribuciones:** Se logró con éxito controlar los parámetros utilizados en la degradación termocatalítica, en la funcionalización de poliestireno y en el estudio de adsorción de Cu(II) y Pb(II). Se obtuvo poliestireno degradado que sirvió como soporte y se logró injertar un 12 % de acrilamida en su estructura. Se optimizaron los parámetros de adsorción de los metales mediante la aplicación de la metodología de superficie de respuesta al diseño central compuesto utilizado para cada metal. Los estudios de adsorción indican que los mecanismos que controlan el proceso de adsorción son la adsorción superficial, la difusión hacia el interior y la adsorción y que las interacciones que se llevan a cabo entre el polímero obtenido y el metal son principalmente por quimisorción mediante fuerzas covalentes a través de intercambio o compartimiento de electrones. La capacidad máxima de adsorción de Pb(II) fue de 125.7 mg/g. Se sometió el PSd-*f*-AAM a 6 ciclos de carga-descarga sin modificar significativamente su capacidad de adsorción.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_ **FIRMA DEL ALUMNO:** \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

Ante la finalización de la presente tesis de maestría quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mi directora de tesis, Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano y a mi co-directora, M. C. Nancy Adriana Pérez Rodríguez por su paciencia, tiempo y conocimiento enriquecedor que aportaron.

Agradezco a la Dra. Perla Elizondo Martínez por haberme aceptado en su grupo de investigación y la confianza depositada en mí para llevar a cabo este proyecto, y a mis compañeros del laboratorio de química industrial donde pasamos gratos momentos.

Por las atenciones mostradas, expreso mi completa gratitud al Dr. Bernabé Luis Rivas Quiroz así como las facilidades brindadas durante la estancia de investigación en la Universidad de Concepción, Chile. Gracias por compartir su experiencia y saber. También mi agradecimiento al Dr. Bruno Urbano y la química Lorena Leiton por sus conocimientos y amistad brindada, así como a mis compañeros del grupo de investigación del laboratorio de Polímeros.

Quiero agradecer también a mi comité tutorial, Dra. Perla Elizondo Martínez, Dra. Susana Thelma López Cortina y M. C. Hortensia Maldonado Textle por sus aportaciones e interés mostrados en el desarrollo del presente trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) que mediante la concesión de la beca nacional pude culminar mis estudios de posgrado, así mismo por la beca mixta otorgada con la cual fue posible realizar una estancia de investigación.

Mi agradecimiento eterno a mi esposa, L. Q. I. Elisa Garza Montelongo por acompañarme en esta importante etapa de mi formación científica, por apoyarme incondicionalmente en todo momento y que gracias a ti hemos salido adelante.

Por el apoyo y amor infinito de mi familia, C. J. Guadalupe Reyna Santoy, C. Sandra Sánchez Medina y C. Alan Reyna Sánchez, gracias por formar parte de mi vida.

## CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2 MARCO TEÓRICO</b>	
2.1 Materiales plásticos	7
2.2 Poliestireno	8
2.3 Degradabilidad de los plásticos	10
2.4 Degradación de PS	12
2.4.1 Mecanismo térmico de degradación de PS	12
2.4.2 Mecanismo catalítico de degradación de PS	17
2.4.3 Zeolita como catalizador en la degradación de PS	17
2.5 Inserción	23
2.5.1 Reacción de injerto	23
2.6 Calidad del agua	26
2.6.1 Metales pesados	28
2.6.2 Efectos tóxicos de los metales pesados	29
2.6.3 Acumulación de los metales pesados	31
2.7 Antecedentes	33
2.8 Análisis crítico	39
<b>3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b>	
3.1 Hipótesis	41
3.2 Objetivo general	41
3.3 Objetivos específicos	41
<b>4 MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
4.1 Reactivos y equipos	43
4.1.1 Reactivos	43

4.1.2	Equipos	44
4.2	Degradación termocatalítica de PS	44
4.3	Funcionalización de PSd con AAm	45
4.4	Caracterización	46
4.4.1	Espectroscopia de absorción atómica	46
4.4.2	Análisis texturales por métodos B. E. T. y B. J. H.	47
4.4.3	Cromatografía de permeación en gel	47
4.4.4	Espectrofotometría de infrarrojo por transformadas de Fourier	47
4.4.5	Análisis termogravimétrico	47
4.4.6	Calorimetría de barrido diferencial	48
4.4.7	Microscopía electrónica de barrido	48
4.4.8	Determinación del $pH_{pzc}$ de PSd- <i>f</i> -AAm	48
4.5	Determinación de la capacidad de adsorción de PS y PSd	49
4.6	Evaluación de la capacidad de adsorción de PSd- <i>f</i> -AAm	50
4.6.1	Optimización de la adsorción de Cu(II) y Pb(II)	50
4.6.2	Cinética de adsorción de Pb(II) en el equilibrio	53
4.6.3	Isotermas de adsorción de Pb(II)	54
4.6.4	Capacidad máxima de adsorción	55
4.6.5	Ciclos de carga-descarga	56
4.6.6	Capacidad de adsorción en un sistema multicomponente de metales	57
4.7	Manejo de residuos	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1	Zeolita	59
5.1.1	Espectroscopia de absorción atómica	59
5.1.2	Análisis textural por métodos B. E. T. y B. J. H.	60
5.2	Poliestireno	61
5.2.1	Cromatografía de permeación en gel	61
5.2.1	Funcionalización de PSd con AAm	63
5.3	Caracterización	65
5.3.1	Espectrofotometría de infrarrojo por transformadas de Fourier	65
5.3.2	Análisis termogravimétrico	69
5.3.3	Calorimetría de barrido diferencial	71
5.3.4	Microscopía electrónica de barrido	73
5.3.5	Determinación del $pH_{pzc}$ de PSd- <i>f</i> -AAm	75



5.4	Determinación de la capacidad de adsorción de PS y PSd	76
5.5	Optimización de la capacidad de adsorción de PSd- <i>f</i> -AAM	77
5.6	Equilibrio de adsorción	95
5.6.1	Cinética de adsorción de Pb(II) por PSd- <i>f</i> -AAM	96
5.6.2	Modelo de pseudo primer orden	97
5.6.3	Modelo de pseudo segundo orden	99
5.6.4	Modelo de difusión intrapartícula	101
5.6.5	Isotermas de adsorción	104
5.6.6	Modelos de Freundlich y Langmuir	105
5.6.7	Determinación de la capacidad máxima de adsorción	109
5.6.8	Ciclos de carga-descarga	110
5.6.9	Capacidad de adsorción en un sistema multicomponente de metales	111
5.6.10	Capacidades de adsorción en literatura	112
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
6.1	Conclusiones	114
6.2	Recomendaciones	115
	<b>REFERENCIAS</b>	116
	<b>APÉNDICES</b>	
	APÉNDICE A	123

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Propiedades del PS	9
2	Contaminantes, procesos y fuentes que afectan la calidad del agua	27
3	Químicos inorgánicos contaminantes del agua	28
4	Parámetros del $pH_{pzc}$ de PSd- <i>f</i> -AAM	49
5	Parámetros de adsorción con PS y PSd	50
6	Factores y niveles del diseño de experimento	51
7	Matriz del diseño central compuesto $2^4$ para Cu(II) y Pb(II) por separado	52
8	Cinética de adsorción de Pb(II) en el equilibrio	54
9	Parámetros de isotermas de adsorción de Pb(II)	55
10	Parámetros de capacidad máxima de adsorción	56
11	Parámetros de ciclos de carga-descarga	56
12	Parámetros del sistema multicomponente	57
13	Composición elemental de la zeolita	59
14	Masas moleculares y dispersidades del PS, PSd y PSd- <i>f</i> -AAM	62
15	Condiciones de funcionalización de PSd- <i>f</i> -AAM	64
16	Señales características del PS, PSd y PSd- <i>f</i> -AAM	68
17	Eventos térmicos del PSd y PSd- <i>f</i> -AAM	70
18	Transiciones térmicas del PSd, PAAm, mezcla de PSd- <i>f</i> -AAM + PAAm, y PSd- <i>f</i> -AAM	72

19	Capacidades de adsorción del PS y PSd	76
20	Factores y niveles del diseño de experimentos central compuesto 2 <sup>4</sup>	78
21	Variables independientes y respuesta de porcentaje de remoción de Cu(II)	79
22	Resultados del ANOVA para el modelo de superficie de respuesta cuadrática para Cu(II)	81
23	Variables independientes y respuesta de porcentaje de remoción de Pb(II)	87
24	Resultados del ANOVA para el modelo de superficie de respuesta cuadrática para Pb(II)	89
25	Condiciones óptimas de adsorción de Cu(II) y Pb(II) utilizando PSd- <i>f</i> -AAM	94
26	Parámetros cinéticos de pseudo primer orden	98
27	Parámetros cinéticos de pseudo segundo orden	100
28	Parámetros cinéticos del modelo de difusión intrapartícula	103
29	Parámetros de equilibrio de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich	108
30	Capacidad máxima de adsorción de Pb(II) por contactos consecutivos	109
31	Capacidad de adsorción en un sistema multicomponente de metales	111
32	Capacidades de adsorción de Pb(II) con materiales a base de PS	112
33	Datos experimentales para curvas de calibración de Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> y Zn <sup>2+</sup>	123

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Principales aplicaciones de los polímeros en la vida cotidiana	1
2	Unidad repetitiva del PS	2
3	Consumo anual de plásticos en México en 2011	2
4	Reciclado de materiales en México 1990-2011	3
5	Esquema general del reciclado de PS	4
6	Esquema de polimerización de PS vía radicalica	8
7	Contaminación por acumulación de PS	10
8	Esquema de degradación de PS	11
9	Esquema de escisión aleatoria de PS vía degradación térmica	13
10	Esquema de escisión de cadena termina de PS vía degradación térmica	13
11	Esquema de abstracción intermolecular de PS vía degradación térmica	14
12	Esquema de abstracción intramolecular de PS vía degradación térmica	15
13	Esquema de escisión $\beta$ de PS vía degradación térmica	15
14	Esquema de reacción reversa de poliadición de PS vía degradación térmica	16
15	Recombinación de PS vía degradación térmica	16
16	Desproporción de PS vía degradación térmica	17
17	Estructuras más comunes de la zeolita	18

18	Esquema de adición protónica vía degradación catalítica	20
19	Esquema de abstracción protónica vía degradación catalítica	20
20	Esquema de escisión $\beta$ vía degradación catalítica	20
21	Esquema de isomerización de carga vía degradación catalítica	21
22	Esquema de isomerización de un sustituyente vía degradación catalítica	21
23	Esquema de desproporciónación vía degradación catalítica	22
24	Representación general de un polímero injertado	23
25	Esquema de iniciación vía radicalica de AAm a funcionalizar sobre PS utilizando BPO	24
26	Esquema de propagación vía radicalica de AAm a funcionalizar sobre PS	24
27	Esquema de terminación por abstracción intermolecular	25
28	Esquema de terminación por abstracción intramolecular	25
29	Esquema de terminación por grafting oligomérico	26
30	Esquema de terminación por acoplamiento	26
31	Posibles efectos adversos debido a la sinergia de toxicidad de Cu(II) y Pb(II)	29
32	Diagrama de especiación de Cu(II) en solución	30
33	Diagrama de especiación de Pb(II) en solución	31
34	Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados	32
35	Equipo para la funcionalización de PSd con AAm	46
36	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de la zeolita	60
37	Distribución de tamaño de poro de la zeolita	61
38	Espectros de infrarrojo de PS y PSd	66
39	Espectros de infrarrojo de PSd y PSd- <i>f</i> -AAm	67
40	Termogravigramas de PSd y PSd- <i>f</i> -AAm	69

41	Termogramas diferenciales de PSd, PAAm, mezcla (PAAm + PSd- <i>f</i> -AAM) y PSd- <i>f</i> -AAM	71
42	Micrografías de PS a 5 y 10x	73
43	Micrografías de PSd a 3 y 10x	74
44	Micrografías de PSd- <i>f</i> -AAM a 5 y 200x	75
45	pH <sub>pzc</sub> de PSd- <i>f</i> -AAM	76
46	Curva de respuesta de remoción de Cu(II) actual y predicha	83
47	Superficie de respuesta de $[M^{n+}]_0$ vs pH para Cu(II)	84
48	Superficie de respuesta de masa de adsorbente vs pH para Cu(II)	85
49	Superficie de respuesta de T vs pH para Cu(II)	86
50	Curva de respuesta de remoción de Pb(II) actual y predicha	91
51	Superficie de respuesta de $[M^{n+}]_0$ vs pH para Pb(II)	92
52	Superficie de respuesta de masa de adsorbente vs pH para Pb(II)	93
53	Superficie de respuesta de T vs pH para Pb(II)	94
54	Efecto del tiempo en la adsorción de Pb(II)	96
55	Gráfica para el modelo cinético de pseudo primer orden	98
56	Gráfica para el modelo cinético de pseudo segundo orden	100
57	Gráfica para el modelo cinético de difusión intrapartícula	102
58	Isotermas de adsorción de Pb(II)	104
59	Isoterma de Freundlich para la adsorción de Pb(II) a pH 5.5 y 25 °C	106
60	Isoterma de Langmuir para la adsorción de Pb(II) a pH 5.5 y 25 °C	107
61	Regeneración de PSd- <i>f</i> -AAM frente a ciclos de carga-descarga	110
62	Curva de calibración de Pb <sup>2+</sup>	124
63	Curva de calibración de Cu <sup>2+</sup>	124
64	Curva de calibración de Cd <sup>2+</sup>	125
65	Curva de calibración de Ni <sup>2+</sup>	125



## ABREVIATURAS

AAm	Acrilamida
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
B	Espesor de la capa adsorbente/adsorbato
BET	Brunauer, Emmett & Teller
BJH	Barret, Joyner & Jalenda
Ce	Concetración en el equilibrio
Đ	Dispersidad
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EPA	Agencia de protección ambiental
FE-SEM	Microscopia de electrónica de barrido de emisión de campo
FT-IR	Espectrofotometría de infrarrojo por transformadas de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
GPC	Cromatografía de permeación en gel
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
$K_F$	Constante de proporcionalidad
$K_L$	Constante de afinidad
$K_p$	Constante de polimerización
$K_{p1-3}$	Constante de velocidad de adsorción
LMP	Límite máximo permisible
$M_n$	Masa molecular media en número
$M_w$	Masa molecular media en peso
n	Parámetro de afinidad



NOM	Norma oficial mexicana
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	pH de punto de carga cero
PS	Poliestireno
PSd	Poliestireno degradado
PSd- <i>f</i> -AAM	Poliestireno degradado e injertado con acrilamida
Q	Adsorción
$Q_e$	Adsorción en el equilibrio
$Q_{\text{máx}}$	Adsorción máxima
$Q_t$	Adsorción a un tiempo determinado
$S_{\text{BET}}$	Área superficial específica
SEMARNAT	Secretaría del medio ambiente y recursos naturales
TGA	Análisis termogravimétrico
XEDS	Espectroscopia de energía dispersiva por rayos X

## CAPÍTULO 1

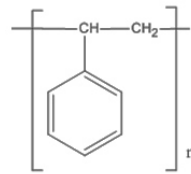
### INTRODUCCIÓN

Los polímeros son el material más versátil de nuestra sociedad moderna y contribuyen a la vida en muchos aspectos como la actividad económica, la calidad de vida y el empleo, algunos ejemplos de aplicaciones para distintos tipos de polímeros se muestran en la Figura 1. Dentro de los polímeros se encuentra el poliestireno (PS), que es un material plástico de bajo costo, muy común en la vida cotidiana y con una amplia gama de aplicaciones, tales como envases, juguetes, y carcasas de secadores de pelo, computadoras, aparatos de cocina, entre otros [1,2].



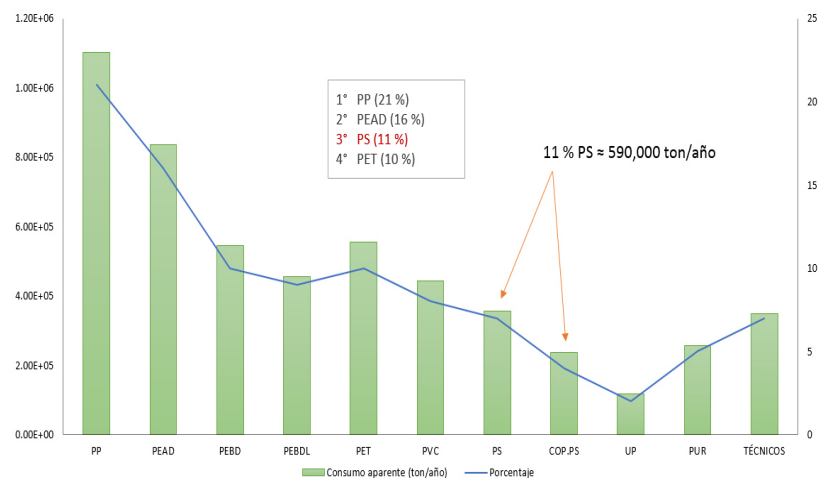
**Figura 1.** Principales aplicaciones de los polímeros en la vida cotidiana.

El PS forma parte del grupo de los polímeros termoplásticos que también incluye al polietileno y poli(cloruro de vinilo). Este material presenta excelentes propiedades ópticas; debido a sus enlaces moleculares amorfos, tiene transparencia, pero a la vez, presenta baja resistencia térmica, química y mecánica, teniendo así ciertas limitantes en el procesado [3]. En la Figura 2 se representa la unidad repetitiva del PS, el cual está formado por un número determinado del monómero estireno.



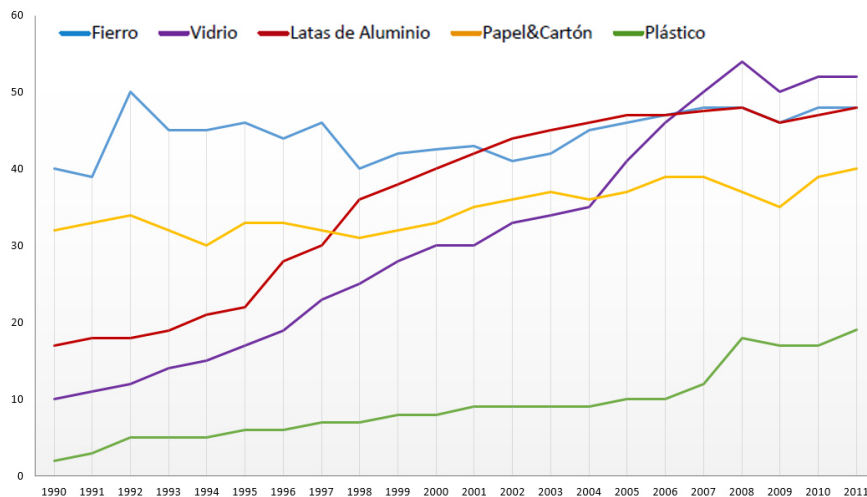
**Figura 2.** Unidad repetitiva del PS.

En la Figura 3 se presenta una gráfica que indica el consumo anual de plásticos en México, donde se observa que el PS ocupa el lugar número 3 [4].



**Figura 3.** Consumo anual de plásticos en México en 2011 [4].

Una de las principales problemáticas que afecta a nivel mundial el consumo de plásticos, es la contaminación por su acumulación en el ambiente, la cual se genera como consecuencia de la alta resistencia química que presentan para ser degradados en condiciones atmosféricas. A raíz de esto, se ha incrementado el interés por el reciclaje de estos materiales, tal como se observa en el gráfico de la Figura 4.



**Figura 4.** Reciclado de materiales en México 1990-2011.

Además, cabe resaltar que, debido a que es un producto derivado del petróleo y por tanto de una materia prima agotable, se considera como un residuo de alto valor. Actualmente, este material se recupera en baja medida, solo de los de residuos procedentes de uso doméstico, por lo que es necesario encontrar nuevas maneras de reutilizar dicho producto y reintegrarlo a la cadena de consumo, tal como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Esquema general del reciclado de PS.

Existen cuatro enfoques principales para el reciclaje de polímeros: recuperación directa y sin modificación de polímeros (reciclaje primario y secundario), reciclado químico (terciario) que convierte el polímero en un producto petroquímico o monómero y recuperación de energía o reciclaje cuaternario [2,5-7].

En la actualidad dentro del reciclado químico o terciario se emplean dos formas convencionales: degradación térmica y degradación catalítica [1]. En la segunda se utilizan catalizadores que tienen la capacidad de controlar tanto el

rendimiento como la distribución de los productos obtenidos, además de la reducción de la temperatura de reacción.

Los rendimientos y la distribución de los productos finales son influenciados principalmente por las propiedades estructurales y texturales de los catalizadores [2,8,9]. El PS se podría convertir en estireno sobre catalizadores de craqueo térmico a temperatura controlada. El proceso de degradación térmica (pirólisis) de PS es altamente dependiente de las condiciones de reacción: temperatura, tiempo de reacción, tipo de reactor, la presencia de catalizadores, etc. [5,10–12].

Además de la degradación de este tipo de materiales, la modificación de los polímeros ha surgido como una alternativa que permite la obtención de nuevos materiales que presentan distintas aplicaciones, tal como la remoción de iones metálicos de efluentes acuosos derivados de las actividades industriales, las cuales representan una de las fuentes más importantes de este tipo de contaminantes, ya que al ser depositados en cuerpos de agua se incrementa la concentración de los mismos en el ambiente acuático donde son depositados [13,14].

Dicha modificación tiene como objetivo principal el incremento de la capacidad de remoción que presentan los polímeros, la cual depende en gran medida de los grupos funcionales presentes en la estructura, los cuales son capaces de interactuar con los iones metálicos mediante fenómenos electrostáticos o formación de enlaces covalentes. Por tal motivo, va en aumento la cantidad de estudios enfocados en la modificación de distintos

polímeros, con el fin de incrementar la cantidad de grupos funcionales dentro de su estructura [13-15].

Una de las maneras de llevar a cabo dicha modificación es mediante la reacción de injerto de moléculas en la matriz polimérica, con lo cual se busca mejorar la capacidad de adsorción de iones metálicos de acuerdo a los grupos funcionales presentes en el polímero. Esta aplicación ha cobrado importancia en las últimas décadas, ya que la presencia de este tipo de contaminantes en efluentes acuosos repercute directamente en la salud de los organismos que se encuentran en contacto con estas especies [13].

Algunos de los metales pesados que son descargados en mayor medida por las industrias de procesamiento o fabricación de estructuras metálicas son el cobre y el plomo. Estos dos metales generan graves problemas de salud y al ambiente, tales como daños en órganos vitales tanto de organismos acuáticos como de seres humanos, además de ser acumulables en tejidos humanos [14,15].

Debido a las problemáticas expuestas, en este proyecto de tesis se planteó degradar termocatalíticamente poliestireno en decalina como medio de reacción y zeolita de residuo como catalizador, para posteriormente funcionalizarlo con acrilamida como monómero de injerto, y finalmente evaluar la capacidad de adsorción de este material polimérico en la remoción de Cu(II) y Pb(II) de disoluciones acuosas.

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 Materiales plásticos**

Los materiales plásticos se obtienen a partir de procesos químicos llamados polimerizaciones que forman estructuras de cadena larga y también se les conoce como macromoléculas o polímeros (del griego *poly*: mucho y *mero*: segmento). Este proceso consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

Los polímeros se pueden dividir en distintas categorías de acuerdo a su comportamiento frente a temperatura elevada. A continuación, se mencionan algunas de ellas [16]:

Polímeros termoplásticos: Son sólidos a temperatura ambiente, pero cuando se someten a temperatura elevada se convierten en líquidos viscosos. Pueden someterse a ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se degraden significativamente.

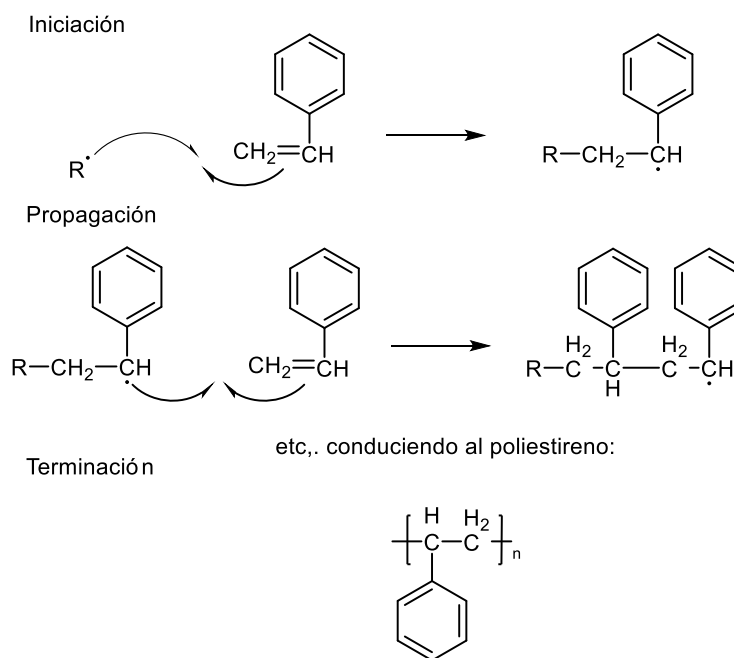
Polímeros termofijos: No toleran ciclos repetidos de calentamiento. Al calentarse a temperaturas elevadas se produce una reacción que endurece el material y el polímero se degrada por pirólisis

Elastómeros: Presentan una extrema sensibilidad elástica. Tienen propiedades similares a los termofijos y estructura similar a los termoplásticos.



## 2.2 Poliestireno

El PS es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno. Hoy en día es uno de los polímeros de uso más común junto a otros tipos de materiales poliméricos. En la Figura 6 se describe a grandes rasgos la ruta convencional para la síntesis del PS [17].



**Figura 6.** Esquema de polimerización de PS vía radicalica.

En la Tabla 1 se detallan las principales propiedades del PS.

**Tabla 1.** Propiedades del PS.

Propiedad	Resistente a elevada temperatura	Viscosidad normal	Fluidez alta
Densidad, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.05	1.05	1.05
Fluidez (MFI 200/5), $\text{g}\cdot 10\text{ min}^{-1}$	1.5	5	18
Mecánicas			
Módulo de elasticidad, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	3350	3300	3200
Tensión de rotura, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	65	50	45
Alargamiento, %	4	3	3
Resistencia a la flexión, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	100	100	90
Resistencia al impacto, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	20	16	13
Térmicas			
Temperatura de servicio, $^{\circ}\text{C}$	70 – 90	65 – 85	60 – 80
Temperatura de flexión térmica, $^{\circ}\text{C}$	99	88	78
Temperatura de transición vítrea, $^{\circ}\text{C}$	100	90	80
Contracción por procesado, %	0.6	0.6	0.6
Absorción de agua (96 h), % p	0.1	0.1	0.1

Debido al desarrollo tecnológico en cuanto a componentes para el embalaje basados en PS, se estima que la problemática ambiental derivada de la acumulación por estos residuos se incremente ya que el ciclo de vida útil de este material es muy corto, y su descomposición en el ambiente ocurre de manera paulatina por lo que termina formando parte de la acumulación de los residuos sólidos generados diariamente por la humanidad (Figura 7).



**Figura 7.** Contaminación por acumulación de PS.

La problemática que se plantea de los residuos de PS, trae consigo la necesidad de proponer soluciones que favorezcan un buen manejo y aprovechamiento del mismo, mediante su reducción, reutilización o reciclaje para el cuidado del ambiente y de los seres que lo rodean.

### **2.3 Degradabilidad de los plásticos**

En las últimas décadas, el uso excesivo de polímeros se ha extendido a un sinnúmero de aplicaciones como consecuencia de las ventajas que presentan con respecto a otros materiales.

Sin embargo, los residuos poliméricos representan el 10% de los residuos totales de sólidos urbanos, por lo que su utilización y acumulación se están convirtiendo en un verdadero problema [1].

De acuerdo a la IUPAC [18] el término degradable aplicado a un material polimérico significa que dicho material se descompone en determinadas

El diagrama ilustra el mecanismo de degradación de un polímero de estireno. El proceso comienza con la protonación de un polímero de estireno por un ion  $H^+$ , formando un carbocatión primario. Desde este estado, se pueden seguir tres rutas de degradación:

- Escisión beta:** La ruptura de un enlace beta puede generar un radical o un carbocatión secundario.
- Reordenamiento:** El carbocatión primario puede sufrir un reordenamiento para formar un carbocatión secundario.
- Escisión beta:** La ruptura de un enlace beta en el carbocatión secundario produce alfa-metilestireno y un radical.

Los productos finales identificados son alfa-metilestireno ( $H_2C=C-CH_3$  con un grupo fenilo) y estireno ( $CH_2=CH$  con un grupo fenilo).

11 | P á g i n a

## 2.4 Degradación de PS

Básicamente se distinguen dos mecanismos claramente marcados en la degradación del PS, según esté presente o no un catalizador: térmico y catalítico.

### 2.4.1 Mecanismo térmico de degradación de PS

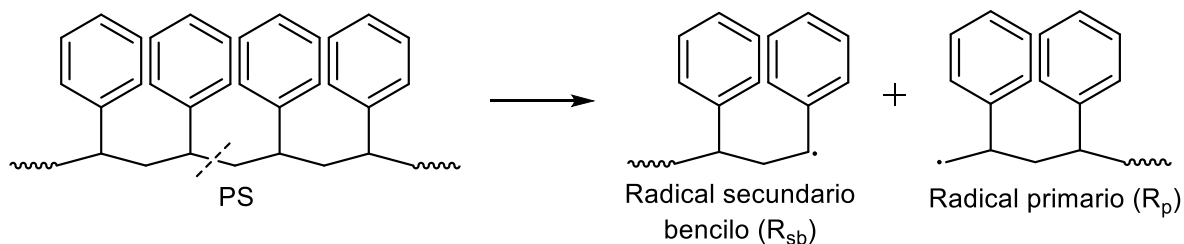
El calentamiento de los residuos plásticos a temperatura elevada origina su degradación a través de una amplia serie de reacciones como depolimerización, ruptura de cadenas, formación de compuestos no saturados, etc. obteniendo como productos finales, una fracción en fase gaseosa ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , etc.), una líquida (licor acuoso, aceite ligero, alquitrán, etc.) y un residuo sólido; además, el porcentaje de monómero recuperado es elevado [1,10,11,19,20].

De forma general, la degradación térmica se describe como un mecanismo que tiene lugar a través de la generación de radicales libres. Este mecanismo consta de tres etapas: *i*) iniciación, *ii*) propagación y *iii*) terminación [21], donde las reacciones de abstracción de hidrógeno (H) tienen una importante función en las distintas etapas.

#### I) Iniciación

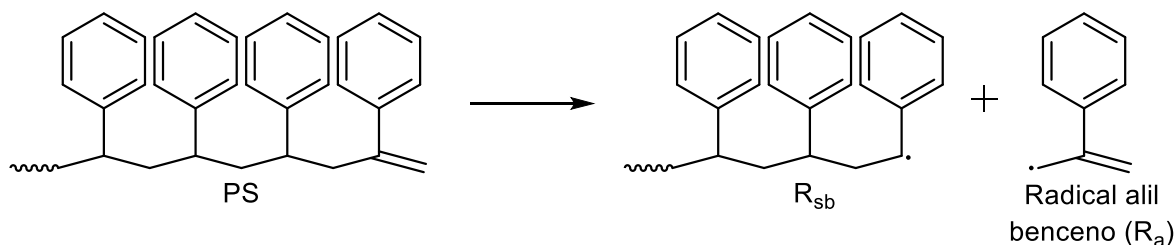
Ruptura inicial del polímero dando lugar a los radicales primarios que contienen varios átomos de carbono. Se identifican dos tipos de reacciones de iniciación:

a) Escisión aleatoria – formación de un radical primario y un radical bencilo secundario (Figura 9).



**Figura 9.** Esquema de escisión aleatoria de PS vía degradación térmica.

b) Escisión de cadena terminal – formación de otro radical bencilo secundario y un radical alilbenceno estabilizado por resonancia (Figura 10).



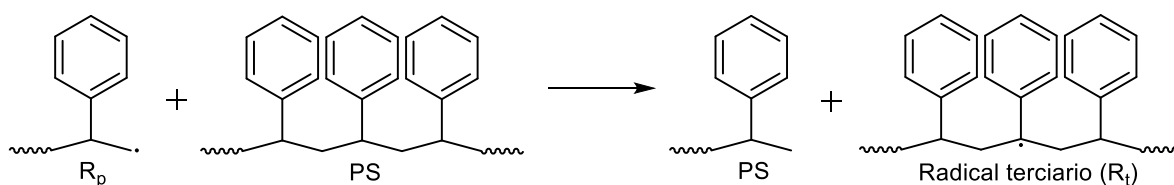
**Figura 10.** Esquema de escisión de cadena terminal de PS vía degradación térmica.

Este tipo de reacción secundaria de iniciación es importante durante el proceso de degradación térmica, ya que ocurre una disminución en la masa molecular y una formación de distintas especies insaturadas causadas por las reacciones de propagación y  $\beta$ -escisión.

## II) Propagación

Secuencia de reacciones de abstracción de H y  $\beta$ -descomposición. Existen 2 tipos de reacción de abstracción de H que estabilizan los radicales primario y secundario para dar lugar a especies intermediarias.

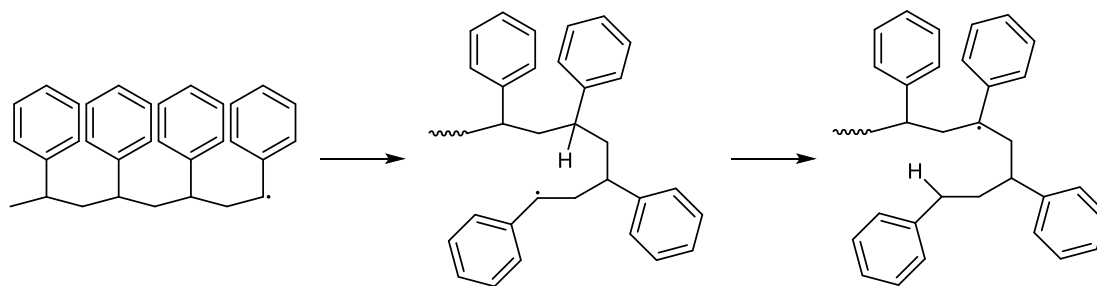
a) Abstracciones intermoleculares – los radicales abstraen el H de una molécula para estabilizarse (Figura 11).



**Figura 11.** Esquema de abstracción intermolecular de PS vía degradación térmica.

Debido a la alta estabilidad resonante de los radicales bencílicos formados, sólo se toma en cuenta la abstracción intermolecular sobre los átomos de carbono terciarios, que da como resultado la formación de un radical terciario.

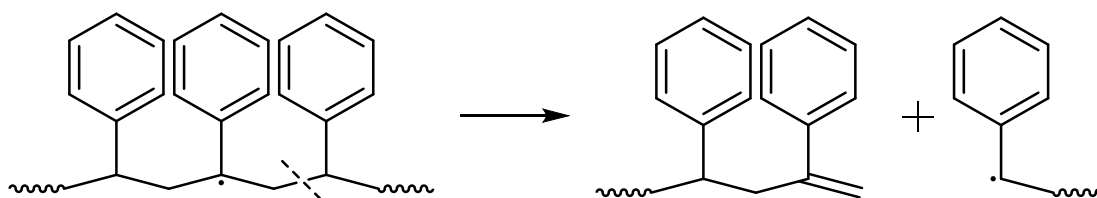
b) Abstracciones intramoleculares – los radicales primario y bencilo pueden formar fácilmente anillos intermediarios de 5, 6 o 7 miembros, teniendo como resultado final de reacciones de isomerización tipo 1–4, 1–5 o 1–6 (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema de abstracción intramolecular de PS vía degradación térmica.

Estas reacciones también se llaman reacciones mordaces de vuelta. La reacción del anillo de 6 o 7 miembros se ve favorecida desde el punto de vista energético, mientras que la reacción de isomerización 1–4 se favorece desde el punto de vista entrópico, siendo menor el número de grados de libertad a bloquear. Como resultado del impedimento estérico en la fase líquida, la reacción mordaz 1–5 es la única favorecida y considerada para este caso.

c) El radical bencílico terciario sufre una escisión en el enlace C-C en posición  $\beta$  para formar un radical bencílico secundario y una especie polimérica con una terminal insaturada (Figura 13).

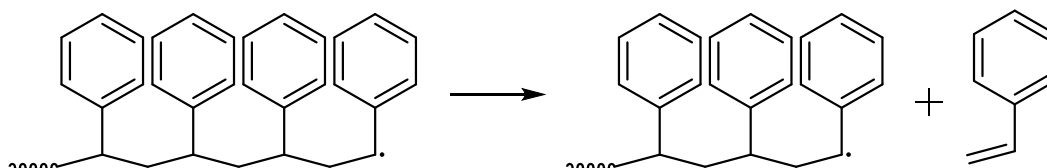


**Figura 13.** Esquema de escisión  $\beta$  de PS vía degradación térmica.

La reacción de  $\beta$ -descomposición del radical bencílico secundario con la formación de un monómero y otro radical bencílico secundario con una unidad



monomérica menos. Esta reacción puede ser considerada como reacción reversa de poliadición (Figura 14):

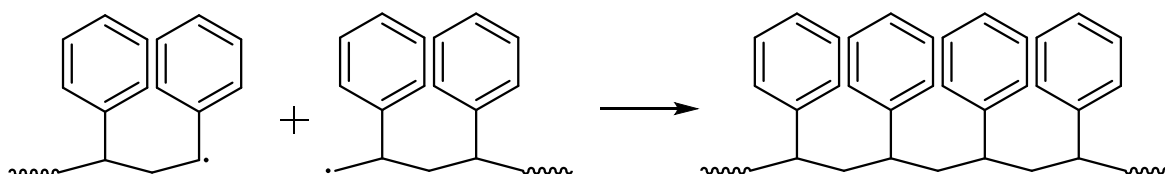


**Figura 14.** Esquema de reacción reversa de poliadición de PS vía degradación térmica.

### III) Terminación

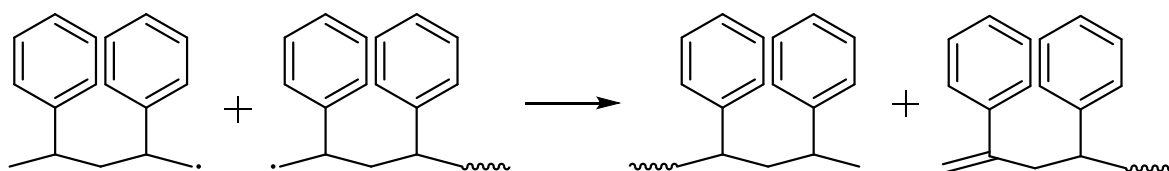
Se consideran por lo menos dos reacciones diferentes de terminación de segundo orden.

a) Recombinación – Combinaciones de radicales tipo primario-primario, primario-secundario, secundario-secundario, etc. (Figura 15).



**Figura 15.** Esquema de recombinación del PS vía degradación térmica.

b) Reacciones de desproporción de radicales – Los radicales se estabilizan mediante la adición de hidrógeno (Figura 16).



**Figura 16.** Esquema de despropornación del PS vía degradación térmica.

La diferencia principal entre estas reacciones es la formación de una especie por la recombinación de radicales y la formación de una especie con una terminal insaturada y otra especie sin terminal insaturada en la reacción de despropornación.

#### 2.4.2 Mecanismo catalítico de degradación de PS

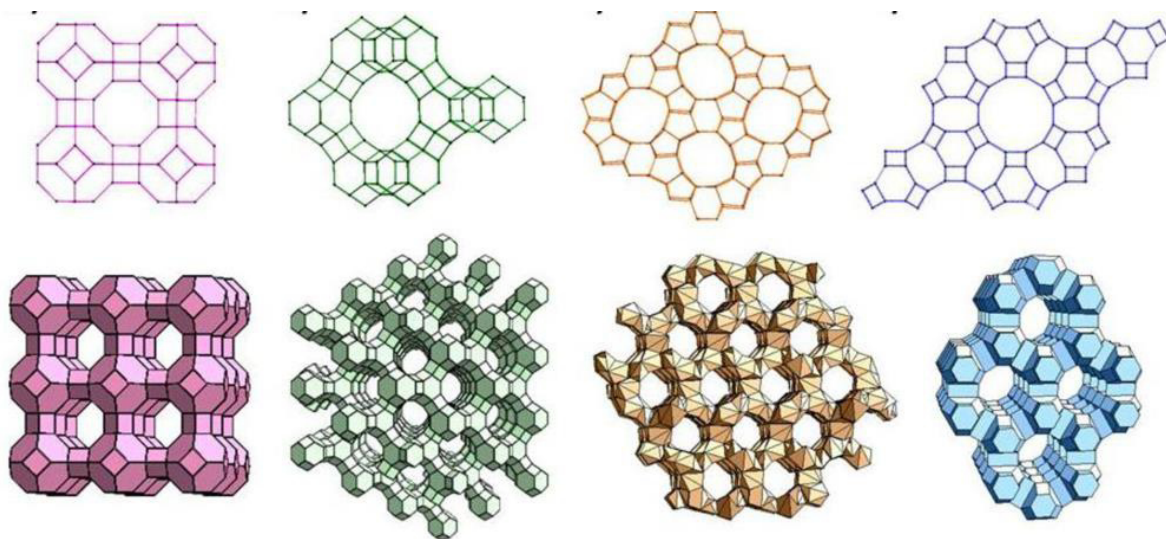
Otra alternativa de descomposición o degradación controlada de los materiales plásticos es la vía química o reciclado químico, mediante la adición de un catalizador y/o reactivo químico que propicie la hidrogenación, gasificación, craqueo catalítico o hidrocrqueo [1,2,5,12].

El uso de catalizadores tipo zeolitas o aluminosilicatos en procesos de craqueo catalítico o hidrocrqueo aumenta la selectividad de la degradación de macromoléculas, obteniendo hidrocarburos de determinada masa molecular lo cual representa un valor agregado [9].

#### 2.4.3 Zeolita como catalizador en la degradación de PS

Las zeolitas son minerales compuestos principalmente por aluminosilicatos cristalinos hidratados, ya sea de origen natural o sintético. En general, su estructura (Figura 17) es una combinación tridimensional de

tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}, \text{Al}$ ) permite la formación de canales o cavidades con dimensión de alrededor de 6 a 12 Å. Al interior de estas cavidades, se encuentran presentes iones y moléculas de agua que compensan el exceso de carga negativa [9,22-25].



**Figura 17.** Estructuras más comunes de la zeolita.

Dentro de esta estructura microporosa, la zeolita permite la difusión de materia orgánica e inorgánica entre el espacio cristalino y el medio que la rodea, la cual está limitada por el diámetro de poros o cavidades.

Las zeolitas en general son catalizadores con potencial selectividad, sus huecos intracristalinos tienen un papel importante en cuanto a su aplicación como catalizadores.

El efecto catalítico que proporciona la zeolita en la reacción se ha utilizado en una gran variedad de reacciones, como son craqueo, hidro craqueo,

isomerización y compuestos aromáticos sustituidos y en la conversión de hidrocarburos.

La inserción de una mínima cantidad de zeolita en el caso del craqueo, aumenta la cantidad y calidad de los productos obtenidos. Lo anterior se debe principalmente a que las zeolitas promueven una alta transferencia de átomos de H favoreciendo esta reacción y reduciendo el tiempo necesario para terminar satisfactoriamente el proceso de degradación, de tal manera que, con el uso de zeolitas en la pirólisis (degradación) de materiales plásticos se optimiza la obtención de productos específicos, así como la reducción de la temperatura a la cual se da el proceso debido a su efecto catalítico y selectivo.

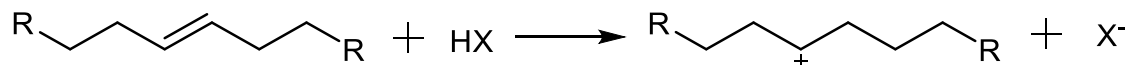
Al igual que la degradación térmica, la degradación catalítica involucra las etapas de i) iniciación, ii) propagación y iii) terminación [9,12,26].

#### I) Iniciación

El primer paso tiene lugar en la superficie de la zeolita. Las macromoléculas del polímero reaccionan en los sitios activos de la superficie externa de los cristales del catalizador, esto se debe a que el polímero presenta una masa molecular tan elevada que le es imposible penetrar por los canales del mismo.

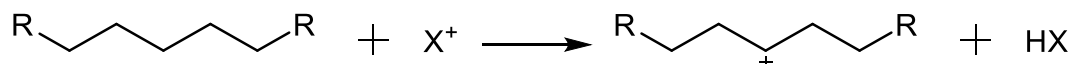
En esta etapa se pueden llevar a cabo dos reacciones: la abstracción de un hidruro de la molécula de polímero por la acción de los sitios ácidos de Lewis, o la adición de un protón a los enlaces C-C de la molécula por la acción de los centros ácidos de Brönsted. Puede tener preferencia esta reacción sobre defectos en la cadena del polímero, tal es el caso de enlaces olefínicos.

a) Adición de un protón (Figura 18).



**Figura 18.** Esquema de adición protónica vía degradación catalítica.

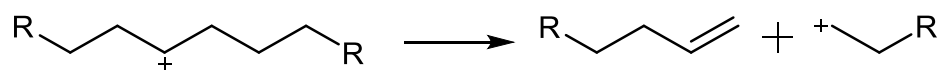
b) Abstracción de un hidruro (Figura 19).



**Figura 19.** Esquema de abstracción protónica vía degradación catalítica.

El proceso b) se puede provocar por una cadena iónica ( $\text{R}^+$ ) de baja masa molecular que esté presente en el medio de reacción.

Los iones generados se estabilizan por reacciones de transferencia de H, isomerización (como se mencionó anteriormente en la degradación térmica) o bien, una escisión en la posición  $\beta$  con respecto al carbocatión, dando como resultado una olefina y un nuevo compuesto iónico (Figura 20).



**Figura 20.** Esquema de escisión  $\beta$  vía degradación catalítica.

## II) Propagación

Los productos obtenidos de las escisiones anteriores a partir de las reacciones de iniciación reducen su masa molecular a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos de la zeolita o de cadenas iónicas

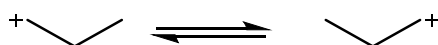
(probablemente en menor medida), produciendo un oligómero de menor tamaño ( $30 \leq C \leq 80$ ) capaz de difundir hacia el interior de la zeolita y continuar reaccionando en los centros ácidos internos mediante reacciones secundarias, las cuales actúan como micro-reactores, dando lugar a cadenas más ligeras que provocan la formación de una fracción gaseosa por un lado y una fracción líquida ( $10 \leq C \leq 25$ ) por otro lado.

Las principales reacciones involucradas en la propagación se describen a continuación:

#### a) Isomerización

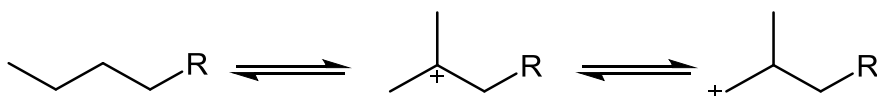
La velocidad de reacción es mayor que en la degradación térmica debido a la presencia de catalizadores. Pueden presentarse 2 tipos de isomerizaciones que involucran carbocationes, isomerización de carga (Figura 21) o isomerización de un sustituyente a lo largo de la cadena (Figura 22).

La primera tiene lugar a través de la transferencia de átomos de H, favoreciendo la generación de iones más estables.



**Figura 21.** Esquema de isomerización de carga vía degradación catalítica.

La segunda reacción da como resultado la propagación de iones ramificados.



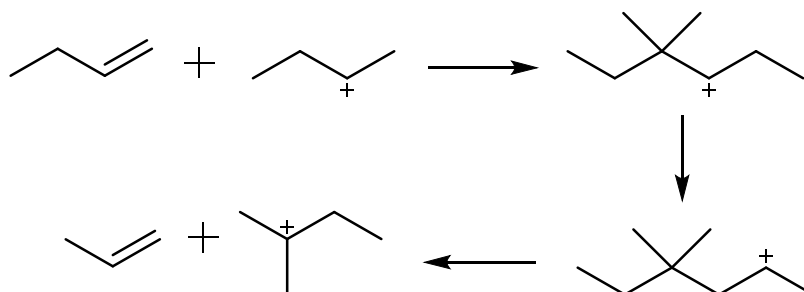
**Figura 22.** Esquema de isomerización de un sustituyente vía degradación catalítica.

### b) Alquilación

Proceso contrario al craqueo catalítico. A temperaturas inferiores a 400 °C, este proceso predomina sobre la reacción de craqueo en la mayoría de los materiales, mientras que a temperaturas elevadas predomina la degradación del material.

### c) Desproporción

Se lleva a cabo la formación de un enlace C-C entre un carbocatión y una olefina, posteriormente ocurre un reordenamiento de la molécula y la ruptura en posición  $\beta$  de la misma produciendo una nueva olefina y un nuevo carbocatión (Figura 23).



**Figura 23.** Esquema de desproporción vía degradación catalítica.

### III) Terminación

Se consideran las mismas reacciones (recombinación y desproporción de radicales) de la etapa de terminación en la degradación térmica.

## 2.5 Inserción

De acuerdo a la IUPAC [27], el término grafting (injerto o inserción) se refiere a una reacción en la que una o más especies de bloque están conectados a la cadena principal de una macromolécula como cadenas laterales que presentan características constitucionales o configuracionales que difieren de aquellos en la cadena principal (Figura 24).



**Figura 24.** Representación general de un polímero injertado.

### 2.5.1 Reacción de injerto

En general, se conocen dos tipos de síntesis de polímeros injertados: por polimerización o copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseables y por modificación química de polímeros preformados. La segunda síntesis es la más utilizada, puesto que permite partir de un polímero cuyas propiedades son conocidas, además de presentar las ventajas de ser una técnica de baja dificultad y de bajo coste, desde el punto de vista sintético.

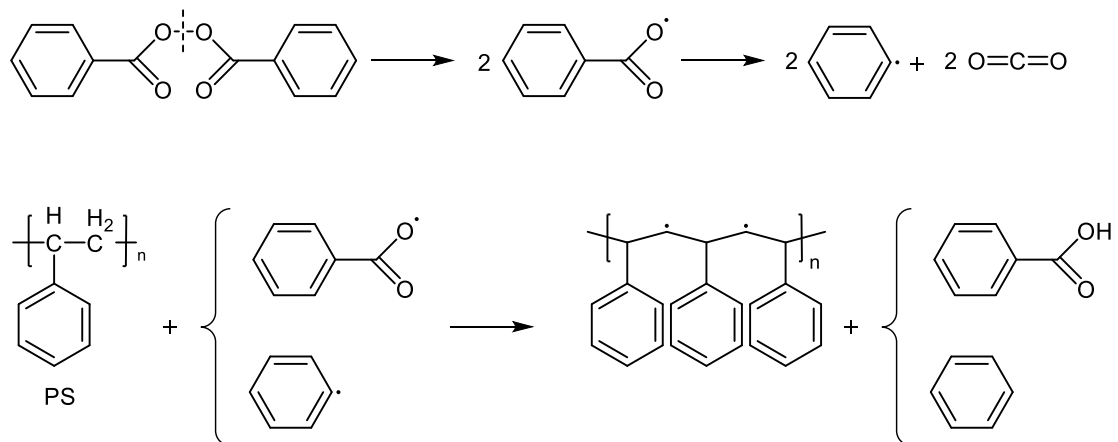
#### Reacción de injerto vía radicalica

El mecanismo de la reacción de injerto ocurre a través de una reacción de adición vía radicales libres, con tres etapas diferenciadas: *i)* iniciación, *ii)* propagación y *iii)* terminación, que originan diferentes injertos de monómero a partir de un solo evento de iniciación.



### i) Iniciación

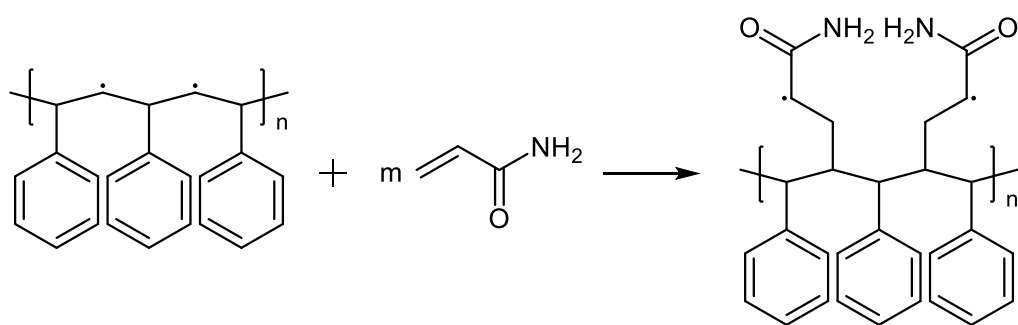
La iniciación establece la ruptura homolítica de un peróxido orgánico por tratamiento térmico. Esta especie generada (radical) abstrae un H del polímero y se forma un radical de polímero que constituye la especie activa (Figura 25).



**Figura 25.** Esquema de iniciación vía radicalica de AAm a injertar sobre PS utilizando BPO.

### ii) Propagación

En esta etapa las unidades monoméricas se incorporan rápidamente (varía según su constante de polimerización,  $K_p$ ) al macrorradical formado en la etapa anterior. En el lapso que dura este proceso, se incrementa el volumen del polímero hasta que termine la reacción tal como se muestra en la Figura 26.

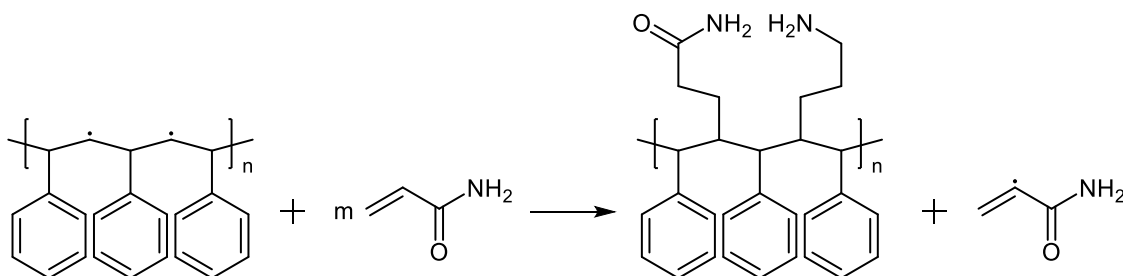


**Figura 26.** Esquema de propagación vía radicalica de AAm a injertar sobre PS.

### iii) Terminación

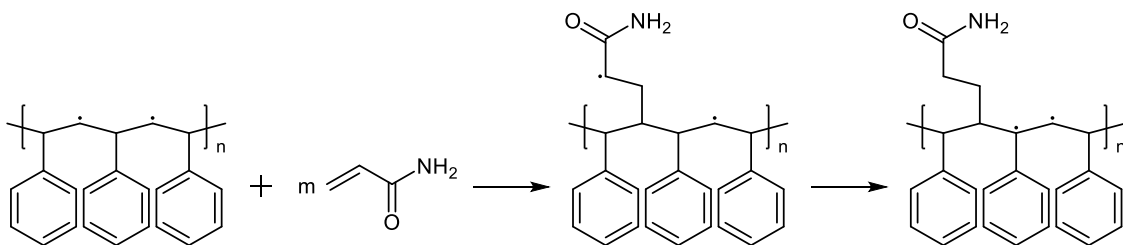
En esta última etapa pueden suceder cuatro distintas etapas de terminación:

Abstracción intermolecular – donde se obtienen múltiples cadenas injertadas (Figura 27).



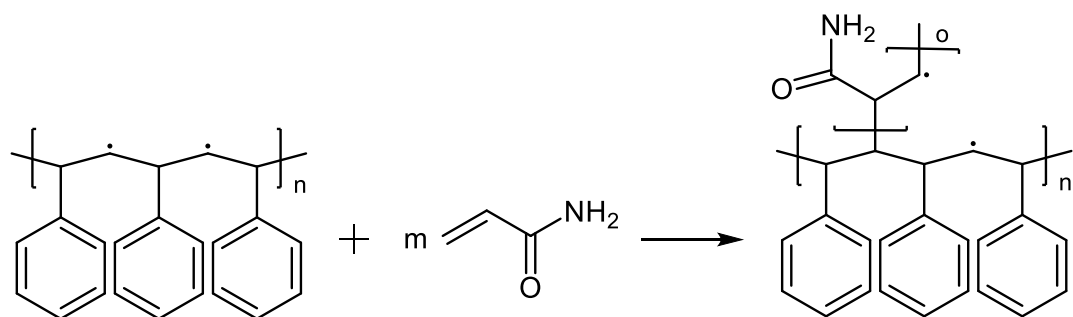
**Figura 27.** Esquema de terminación por abstracción intermolecular.

Abstracción intramolecular – en la que una única cadena se injerta repetidamente (Figura 28).



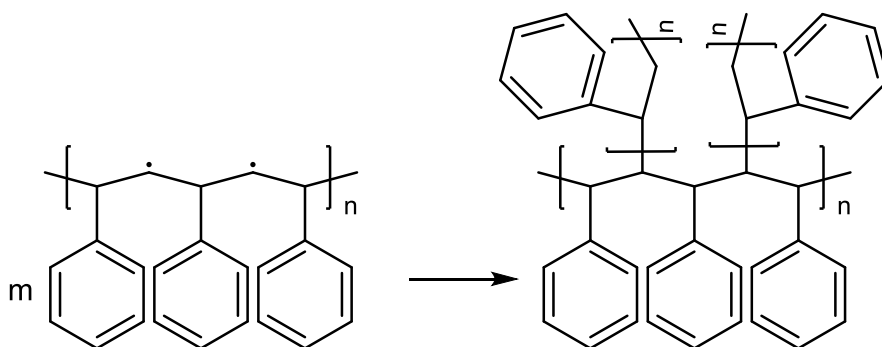
**Figura 28.** Esquema de terminación por abstracción intramolecular.

Grafting oligomérico – en el cual una unidad monomérica se repite de dos a diez veces (Figura 29).



**Figura 29.** Esquema de terminación por grafting oligomérico.

Acoplamiento – ocurre cuando dos especies activas en etapa de crecimiento colisionan para provocar entrecruzamiento (Figura 30).



**Figura 30.** Esquema de terminación por acoplamiento.

## 2.6 Calidad del agua

En los cuerpos de agua se descarga una amplia gama de contaminantes en función de diversas fuentes productoras, tanto de manera antropogénica como natural. En la Tabla 2 se enumeran los principales contaminantes de los efluentes acuáticos según la EPA [28].

**Tabla 2.** Contaminantes, procesos y fuentes que afectan la calidad del agua.

Contaminantes y procesos	Descripción	Fuentes
Contaminantes orgánicos	Se descomponen en el agua y disminuyen el oxígeno disuelto, induciendo la eutrofización	Industria, hogar, asentamientos humanos
Metales pesados	Originados por centros industriales y mineros, además de militares o lixiviados	Industria, minería, asentamientos humanos
Contaminación microbiológica	Desechos domésticos no tratados, criadero de animales	Fuentes municipales
Compuestos tóxicos orgánicos	Químicos industriales, dioxinas, plásticos, pesticidas agrícolas, hidrocarburos de petróleo, compuestos orgánicos persistentes	Industria, asentamientos humanos, escorrentía agrícola
Partículas suspendidas	Pueden ser orgánicas o inorgánicas y se generan por prácticas agrícolas y cambio en el uso del suelo	Industria, asentamientos humanos, escorrentía agrícola y cambios en el suelo
Salinización	Presencia de sales en suelos y drenajes inadecuados, además por afloramiento de agua	Sales en suelos
Acidificación	pH bajo del agua por deposición sulfúrica de industria y emisiones urbanas	Industria y fuentes municipales

Dentro de los metales pesados, se enumeran los más importantes, así como sus límites y posibles efectos en seres humanos, como se muestra en la Tabla 3 [28]:

**Tabla 3.** Químicos inorgánicos contaminantes del agua.

Contaminante	MNMC (mg/L)	NMC (mg/L)	Posibles efectos
Arsénico	0.0	0.05	Lesiones en la piel, trastornos circulatorios, alto riesgo de cáncer
Cadmio	0.005	0.005	Lesiones renales
Cromo (total)	0.1	0.1	Dermatitis alérgica
Cobre	1.3	1.3	Corto plazo: molestias gastrointestinales Largo plazo: lesiones hepáticas o renales
Cianuro (Como cianuro libre)	0.2	0.2	Lesiones en el sistema nervioso o problema de tiroides
Flúor	4.0	4.0	Enfermedades óseas
Plomo	0.0	0.015	Trastornos renales, hipertensión
Mercurio (Inorgánico)	0.002	0.002	Lesiones renales
Nitrato (medido como nitrógeno)	10	10	Dificultad respiratoria

### 2.6.1 Metales pesados

El término de metales pesados hace alusión a los elementos químicos caracterizados por una densidad superior a la del agua ( $4\text{--}7\text{ g/cm}^3$ ) y que son tóxicos para la salud de los seres vivos aún a baja concentración (cadmio, arsénico, cromo, plomo, talio, mercurio, antimonio, aluminio, cobre) y tienden a acumularse en la cadena trófica [29].

Estos metales provienen de manera natural, del interperismo y erosión de la corteza terrestre abarcando un 80% del total y de incendios forestales o fuentes biogenéticas un 20%. La incorporación de los mismos al sistema agua-suelo-sedimento-aire del ambiente, se da principalmente por transporte de aire y agua.

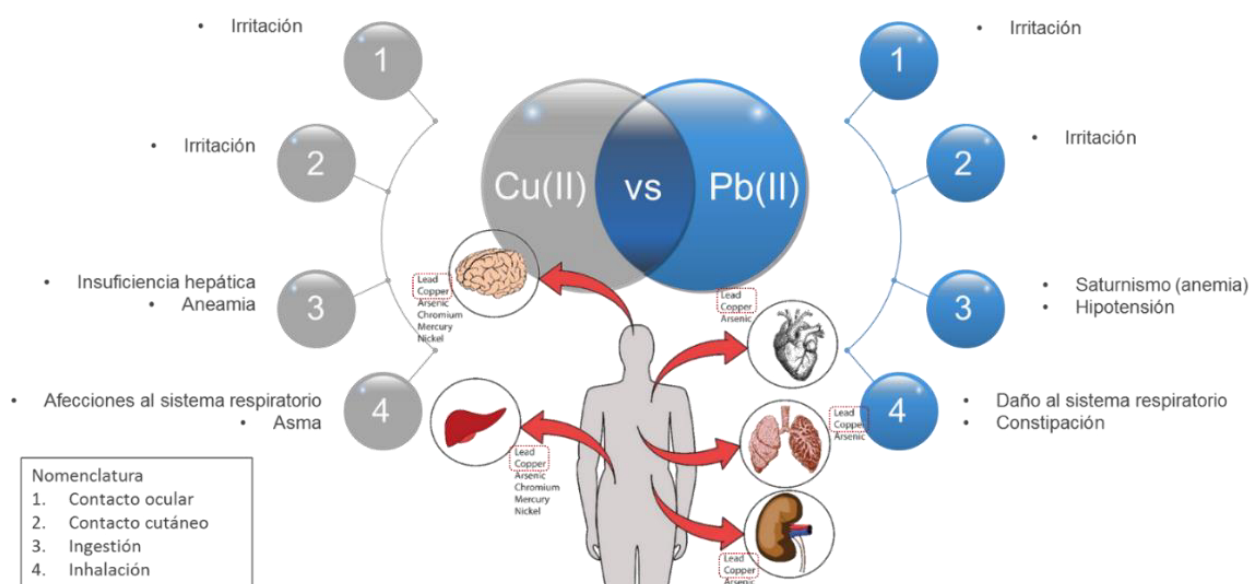
## 2.6.2 Efectos tóxicos de los metales pesados

La toxicidad de estos metales depende de su vía de administración y del compuesto químico al que está ligado. La unión de un metal con un compuesto orgánico podría incrementar o disminuir sus efectos tóxicos sobre las células de los organismos.

La toxicidad es el resultado de:

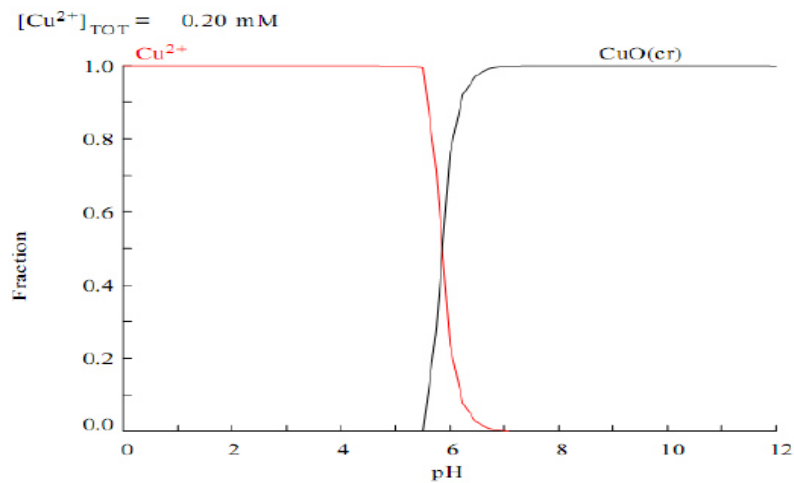
- Exposición prolongada del organismo a una concentración excesiva del metal.
- Cuando el metal está presente en forma bioquímica inusual.
- Absorción del metal por una vía más susceptible a ser afectada.

En la Figura 31 se muestra la sinergia de toxicidad que podrían constituir el cobre y plomo a una exposición en los seres humanos.



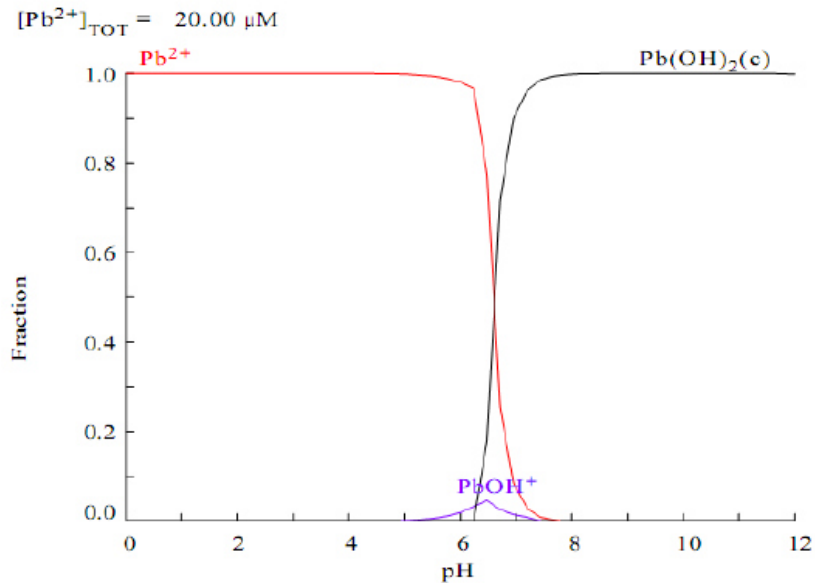
**Figura 31.** Posibles efectos adversos debido a la sinergia de toxicidad de Cu(II) y Pb(II).

Se presenta el diagrama de especiación en la Figura 32 correspondiente al cobre. Se observa que a valores menores de pH 6 predomina en su forma libre, mientras que a valores mayores de pH predomina su forma hidroxilada.



**Figura 32.** Diagrama de especiación de cobre en solución.

En el diagrama de especiación de plomo (Figura 33) se observa que el plomo libre predomina a valores de pH menores 7 y a valores de pH mayores a 7 predomina su forma hidroxilada.



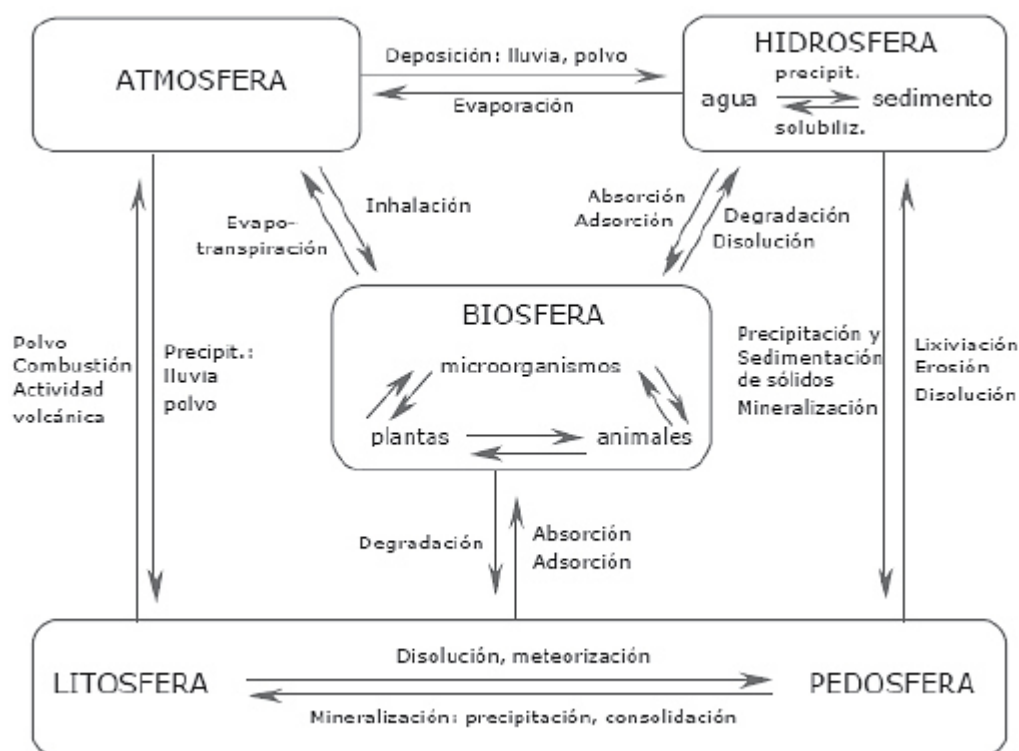
**Figura 33.** Diagrama de especiación de plomo en solución.

De acuerdo con la norma mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 los límites máximos permisibles (LMPs) de plomo y cobre en las descargas de aguas residuales son: 15.0 ppm de Cu(II) y 1.5 ppm de Pb(II) en promedio para descargas diarias y 10.0 ppm de Cu(II) y 1.0 ppm de Pb(II) en promedio para descargas mensuales

### 2.6.3 Acumulación de los metales pesados

Debido a la constitución del ambiente (tierra, agua, aire y organismos) [30], los metales sufren procesos dinámicos biogeoquímicos que afectan a dichos metales, ya sea su solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad (Figura 34).





**Figura 34.** Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.

En concentraciones mínimas (trazas), los metales pesados ejercen efectos positivos o negativos en los organismos; pequeñas variaciones de sus concentraciones (disminución o incrementos), producen efectos graves, crónicos o incluso letales sobre los mismos.

## 2.7 Antecedentes

La degradación del PS ha sido un tema de interés desde hace algunas décadas, debido a la alta cantidad de residuos que se generan mundialmente. En esta sección se describen algunos de los trabajos que se han encausado a la degradación de este tipo de materiales.

Filip *et al.* [1] en el año 2013, llevaron a cabo la degradación térmica utilizando catalizadores naturales (dos diferentes tobas volcánicas) que aceleraron el proceso de degradación, el cual se llevó a cabo en un rango de temperaturas comprendidas entre 380 y 500 °C. El máximo rendimiento se obtuvo a 460 °C y se calculó entre 83.45 y 90.11%. También caracterizaron los productos obtenidos por GC-MS y reportan que el 55.62% corresponde al monómero proveniente del PS.

Uno de los principales métodos utilizados para llevar a cabo el rompimiento de las cadenas poliméricas es la degradación térmica (pirólisis). Jiao y Sun [19] en el 2014, degradaron PS extruido utilizando atmósfera inerte y oxidante, la temperatura máxima alcanzada fue 421.7 °C para N<sub>2</sub> y 448.5 °C para aire, al finalizar el proceso de degradación encontraron que la mayor parte de las cadenas de PS fue degradada hasta llegar a su monómero correspondiente.

El uso de la zeolita como catalizador fue descrito por Lee *et al.* [9] en el año 2001, que llevaron a cabo la degradación catalítica de PS comparando el desempeño de la zeolita con el mostrado por la silica-alúmina. Demostraron que la zeolita es tan eficiente como el catalizador de silica-alúmina para la

producción de aceites que contienen 5-12 carbonos en su estructura. El principal producto que obtuvieron fue el monómero del PS al llevar a cabo el proceso a 400 °C.

Ohja y Vinu [31] en el 2015 llevaron a cabo la pirólisis rápida de poliestireno en un micropirolizador acoplado a un cromatógrafo de gases-masas para la producción selectiva de químicos útiles como productos de pirólisis. Probaron 8 tipos de zeolitas como catalizadores en el proceso de degradación los cuales fueron activados en su forma zeolita-NH<sub>4</sub> y zeolita-H. Los procesos de degradación se llevaron a cabo entre 400 y 800 °C. Encontraron que la obtención selectiva de los productos deseados como benceno, etilbenceno, indeno, indano y naftaleno depende de factores como la relación Si/Al, la acidez, área superficial específica y distribución de poro promedio de la zeolita. En condiciones no catalíticas obtuvieron una serie de derivados del estireno de cadena corta, siendo los de mayor masa molecular los dímeros, trímeros y tetrámeros. Aunado a esto reportaron que el rendimiento de estireno se incrementa al aumentar la temperatura debido al rompimiento de los enlaces presentes principalmente en los trímeros.

Shah *et al.* [32] en el 2015 estudiaron el efecto de dopaje sobre un catalizador de magnesio en la degradación de poliestireno expandido para la obtención de benceno, tolueno, etilbenceno, estireno y  $\alpha$ -metilestireno. Como agentes dopantes utilizaron alúmina, montmorillonita y carbón activado sobre el catalizador de magnesio. La degradación se llevó a cabo a 450 °C en ausencia de disolvente y ambiente inerte en un reactor a temperatura controlada (25

°C/min). El principal producto obtenido de la degradación fue estireno en diferente porcentaje de acuerdo al dopaje del catalizador: 54% utilizando Mg sin dopaje, 56% utilizando Mg dopado con alúmina al 15%, 46% utilizando Mg dopado con montmorillonita al 20% y 44% utilizando Mg dopado con carbón activado al 20%. Este porcentaje se ve afectado de acuerdo a la acidez que le confiere el agente dopante aunado a la formación de tolueno y etilbenceno debido a reacciones como transferencia intramolecular de H y escisiones- $\beta$  seguido de hidrogenación. Estas reacciones repetitivas dan lugar a la formación de estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

Además de ser degradado, el PS puede ser modificado al injertar en su cadena distintos grupos funcionales que le permitan incursionar en distintas áreas de aplicación, tales como en la remoción de contaminantes de efluentes acuosos. Dentro de este campo se han desarrollado un gran número de trabajos, de los cuales se analizaron los más relevantes.

Francis *et al.* [33] en el 2015 sintetizaron un copolímero de injerto anfifílico hecho de quitosan como cadena principal y tres brazos de injerto de poliestireno. La síntesis de los tres brazos de poliestireno (PS-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) fue preparada a partir de una polimerización radicalica de transferencia de átomo (ATRP) seguido de una modificación de cadena terminal e inserción directa del poliestireno sobre quitosan vía ruta del isocianato. El producto de interés sirvió como soporte para formar nanopartículas de Cu(II) en solución de dimetil formamida mediante auto-ensamblaje del copolímero tipo estrella. El copolímero se auto-ensambla en micelas y luego en grandes agregados con

poliestireno como núcleo hidrofóbico y el quitosan como la corona hidrofílica. Reportaron que este procedimiento demuestra mejor adsorción de transición y transición interna de los inoes metálicos que el homopolímero de quitosan cuyos grupos amino no están necesariamente disponibles a la cristalinidad. Concluyen que dicha cristalinidad la controla el poliestireno de tres brazos.

Ouerghui *et al.* [13] en el año 2014, modificaron el PS soportando grupos triazoles sobre su estructura. Mediante la reacción de Huisgen injertaron alquinos y fueron evaluados para determinar la capacidad de extracción de Cd(II), Fe(III), Mg(II), Ni(II) y Co(II) de disoluciones acuosas. Ellos compararon el uso de arcilla con el uso del material polimérico modificado, encontraron que este último presenta una menor eficiencia de remoción en comparación con las arcillas. Sin embargo, uno de los polímeros sintetizados fue capaz de remover Cd con alta eficiencia (97.75%), en un tiempo de contacto de 48 h y 25°C, alcanzando niveles comparables con los obtenidos por las arcillas (60 y 75%). Los grupos responsables de captar los metales fueron los grupos N y NH.

Por otro lado, Gao *et al.* [14] en el 2010 desarrollaron una nueva ruta de síntesis de una resina quelante a partir de PS y ácido salicílico y evaluaron su capacidad de retención de Fe(III) a distintos valores de pH a temperatura ambiente. Encontraron que los grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes en la estructura, son los responsables de llevar a cabo la quelación con el Fe(III). Concluyeron que la sinergia entre los dos materiales de partida incrementa la capacidad de adsorción del ion metálico alcanzando valores de hasta 0.21g por cada 1 g de resina.

Además, en el año 2011 Ahmed *et al.* [20] realizaron estudios de las variables de polimerización de injerto de acrilamida en quitosano utilizando persulfato de potasio como iniciador, así mismo evaluaron la capacidad de remoción de Cu(II). Las cantidades del monómero fueron de 2 a 9 g, la concentración del iniciador abarcó un rango de 0.002 M a 0.008 M y la temperatura de trabajo fue de un rango de 20 °C a 100 °C. Para el primer efecto (monómero), encontraron que, con 7 g de monómero se obtuvo un porcentaje de injerto de 62 %. A mayor cantidad de monómero la cantidad de injerto disminuyó, esto se puede deber al consumo del monómero para formar el homopolímero. Para el efecto del iniciador, reportaron un porcentaje de injerto del 61% a una concentración de 0.0045 M de iniciador, mientras que, a mayor concentración el porcentaje disminuye, debido a que la reacción de propagación de la polimerización terminó. Para el último efecto (temperatura), reportan un 60% de injerto sobre el quitosano a 60 °C, mientras que a temperatura más elevada el porcentaje decrece, esto se puede deber al hecho de que al aumentar la temperatura se favorece la activación de los radicales, entonces a temperatura superior de 60 °C, ocurre una reacción de terminación y aumenta la probabilidad de la reacción de transferencia de cadena, lo que representa un aumento en la cantidad de homopolímero. Para efecto de remoción de Cu(II), utilizando los valores más elevados de los factores, se encontró que el copolímero con 7 g de acrilamida, 0.0045 M de persulfato de potasio y 60 °C, el porcentaje de Cu(II) removido fue 95% a partir de una solución de 235 mg/L.

En el 2015 Davarpanah *et al.* [34] funcionalizaron una resina de poliestireno (PS-CH<sub>2</sub>-Cl) con dietanolamina en solución de dimetil formamida utilizando ZnCl<sub>2</sub> como catalizador y evaluaron tiempos de 1 – 22 h de funcionalización. El contenido de amina lo evaluaron mediante valoración de grupos funcionales superficiales, obteniendo una mayor cantidad de amina funcionalizada a 22 h con 2.79 mmol/g. El material obtenido se utilizó para remover ácido *p*-toluensulfónico. La capacidad máxima fue de 220 mg/g a partir de una solución de 300 mg/L. La principal fuente de captación del contaminante fue la presencia de los grupos N y OH formando una monocapa insoluble sobre la superficie de acuerdo al ajuste del modelo de Langmuir de los datos cinéticos de la isoterma de adsorción.

A partir de residuos de poliestireno como tazas de café, bandejas de carne, envases de comida rápida y envasado de las computadoras, Ruziwa *et al.* [35] en el 2015 sintetizaron una resina sulfonada de poliestireno vía química utilizando ácido sulfúrico como fuente del grupo sulfonato. La reacción de sulfonación la llevaron a cabo bajo agitación durante 1 h y calentando a 70 °C. Se obtuvieron 2 resinas sulfonadas principales a partir del poliestireno de desecho de alto impacto y expandido. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo a pH 7 utilizando 250 mg de adsorbente, la cinética de adsorción a pH 7, masa de 250 mg de adsorbente, tiempos de 30 min, 1 h, 2 h y 3 h a 25 °C. Las capacidades máximas de Zn fueron las siguientes: 5.013 mg/g para PS alto impacto y 0.385 mg/g para PS expandido. Las capacidades máximas de Pb fueron 6.80 mg/g para PS de alto impacto y 0.678 mg/g para PS expandido.

## 2.8 Análisis crítico

Se ha demostrado que la degradación de poliestireno es un tópico de interés actual, se ha llevado a cabo este proceso mediante la pirólisis del polímero y también utilizando distintos catalizadores que favorezcan el rompimiento de las cadenas hidrocarbonadas, las zeolitas han sido probadas como catalizadores para dicho fin y han resultado ser eficientes para esta aplicación.

Sin embargo, estos métodos de degradación requieren llevar el material a temperaturas muy elevadas durante períodos de tiempo relativamente largos, tal como lo hicieron Jiao [19] y Filip [1] lo cual implica un alto gasto de energía, por lo cual existe el interés de llevar a cabo la degradación de PS por métodos que impliquen el manejo de temperaturas más bajas, esto podría lograrse mediante el uso de disolventes que favorezcan la reacción de degradación.

Una posible aplicación de los productos obtenidos de la degradación del PS reside en la modificación de los mismos, los trabajos mencionados anteriormente muestran que el polímero de interés es susceptible a ser modificado mediante la inserción de distintos grupos funcionales en su estructura, lo cual permitiría que este material pudiera ser aplicado en la remediación de efluentes industriales contaminados por iones metálicos [13,14].

La acrilamida podría representar un compuesto capaz de ser injertado en la matriz polimérica de PS degradado, los grupos funcionales presentes en la acrilamida han resultado capaces de interactuar con iones metálicos presentes en disoluciones acuosas [20].



Sin embargo, no se ha empleado la acrilamida como injerto en la funcionalización del PS degradado, así como tampoco en la aplicación de este material polimérico en la remoción de Cu(II) y Pb(II) de disoluciones acuosas.

Como aportación científica se obtuvo poliestireno degradado y funcionalizado con acrilamida con potencial aplicación en la remediación de agua contaminada con Cu(II) y Pb(II).

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

#### **3.1 Hipótesis**

El poliestireno es degradado y funcionalizado con acrilamida y tiene la capacidad de remover Cu(II) y Pb(II) en mayor medida que el poliestireno degradado.

#### **3.2 Objetivo general**

Degradar termocatalíticamente poliestireno, modificarlo mediante injerto de acrilamida y evaluar su capacidad de remoción de Cu(II) y Pb(II) de disoluciones acuosas en comparación con el poliestireno degradado.

#### **3.3 Objetivos específicos**

1. Establecer las condiciones de reacción para la degradación parcial y termocatalítica de poliestireno en decahidronaftaleno utilizando zeolita como catalizador y caracterizar por FTIR, GPC, FE-SEM, TGA, DSC antes y después de la degradación.
2. Funcionalizar el poliestireno degradado con acrilamida en tetrahidrofurano empleando polimerización vía radicales libres y caracterizarlo por FTIR, GPC, FE-SEM, TGA, DSC además de determinar el pH de punto de carga cero del material.

3. Evaluar la capacidad de adsorción del material polimérico de Cu(II) y Pb(II) en disoluciones acuosas mediante ensayos tipo batch.
4. Estudiar el comportamiento de los efectos de pH, cantidad de adsorbente, concentración inicial de metales y temperatura en la remoción de Cu(II) y Pb(II) aplicando un Diseño de experimentos Central Compuesto 2<sup>4</sup>.
5. Diseñar las condiciones óptimas de remoción de Cu(II) y Pb(II) empleando la Metodología de Superficie de Respuesta sobre el Diseño de experimentos Central Compuesto 2<sup>4</sup>.
6. Determinar la capacidad de adsorción de metal en el equilibrio mediante el estudio de cinética y su interacción con el metal mediante isothermas de adsorción.
7. Analizar el potencial del material obtenido mediante la evaluación de la capacidad máxima de adsorción, pruebas de ciclabilidad de carga-descarga y adsorción de metales en un sistema multicomponente.

## CAPÍTULO 4

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 4.1 Reactivos y equipos

##### 4.1.1 Reactivos

Estireno	99.0% pureza (Sigma-Aldrich)
Zeolita	Desecho (APT Corporación Industrial)
Decahidronaftaleno	99.0% pureza (Sigma-Aldrich)
Tetrahidrofurano	99.9% pureza (Desarrollo de Especialidades Químicas)
Metanol	96.0% pureza (Desarrollo de Especialidades Químicas)
Acrilamida	98.0% pureza (Sigma-Aldrich)
Peróxido de benzoílo	98.0% pureza (Sigma-Aldrich)
Acetona	95.0% pureza (Desarrollo de Especialidades Químicas)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.6% pureza (Desarrollo de Especialidades Químicas)
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99.6% pureza (Desarrollo de Especialidades Químicas)

#### 4.1.2 Equipos

Analizador textural BET/BJH	Belsorp Adsorption/Desorption System
Espectrofotómetro FTIR	Perkin Elmer Spectrum One
Cromatografía de exclusión iónica	HPLC serie 1100
Analizador termogravimétrico	Netzsch TG 209F1
Calorímetro diferencial de barrido	Netzsch DSC 204F1
FE-SEM/XEDS	FE-SEM JEOL JSM-6701F
Espectrómetro de absorción atómica	Perkin Elmer PinAAcle 900F
Shaker	WiseBath
Liofilizador	VirTis

#### 4.2 Degradación termocatalítica de PS

En un matraz de dos bocas se colocaron 5.0 g de PS molido con tamaño de 5.0 micras, 2.5 g de zeolita molida de 5.0 micras y 5.0 mL de decalina. La degradación se llevó a cabo a 180.0 °C evaluando tres diferentes tiempos (3, 5 y 7 h) bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y agitación constante.

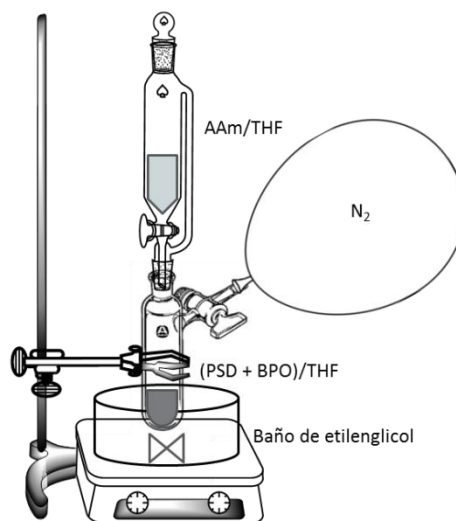
Para separar la zeolita del PS degradado (PSd), se agregó una mínima cantidad de tetrahidrofurano (THF) bajo agitación constante para solubilizar el PSd y se filtró en un papel de tamaño de 1 micra. El filtrado se adicionó a un vaso que contuvo metanol (MeOH), el cual precipitó el PSd.

El PSd obtenido se secó a temperatura ambiente para retirar el THF, MeOH y agua.

### 4.3 Funcionalización de PSd con AAm

El producto obtenido en la etapa anterior, se hizo reaccionar con acrilamida (AAm) vía radicalica en proporción 1:7 para asegurar la reacción de injerto. En un tubo Schlenk se colocó 0.5 g de PSd y peróxido de benzoílo como iniciador (BPO) disueltos en la mínima cantidad de THF y se burbujeó la disolución resultante con  $N_2$  durante dos minutos para eliminar el oxígeno presente y así evitar la inactivación de los radicales generados durante la reacción.

En un embudo de adición de presión igualada se agregó una disolución de 3.5 g de AAm disuelta en la mínima cantidad de THF y se burbujeó en  $N_2$  durante dos minutos para desplazar el oxígeno presente. Se armó el equipo como se muestra en la Figura 35 y se conectó en la válvula de escape de presión un globo con  $N_2$  para regular la presión, el consumo de  $N_2$  en la formación del homopolímero de PAAm y asegurar la atmósfera inerte que evite la inactivación de los radicales libres generados. El tiempo de reacción de polimerización vía radicales libre fue de 2 h.



**Figura 35.** Equipo para la funcionalización de PSd con AAm.

La separación de la poliacrilamida (PAAm) del PSd y funcionalizado con AAm (PSd-*f*-AAm) se llevó a cabo bajo agitación constante, se agregó una mezcla de 60:40 agua/acetona al tubo Schlenk bajo agitación por 24 h, se filtró el PAAm disuelto y el PSd-*f*-AAm resultante fue un sólido insoluble en una mezcla de agua/acetona. Este procedimiento se hizo por triplicado para asegurar la separación completa del PAAm del PSd-*f*-AAm. El PSd-*f*-AAm se colocó en un liofilizador para eliminar residuos de THF, agua y acetona.

## 4.4 Caracterización

### 4.4.1 Espectroscopia de absorción atómica

Mediante ésta técnica se determinó el contenido de metal presente en la zeolita. Además de analizar la zeolita por absorción atómica, se evaluó la capacidad de adsorción de metales.

#### **4.4.2 Análisis texturales por métodos B.E.T. y B.J.H.**

La evaluación del área superficial específica de la zeolita se llevó a cabo utilizando un caracterizador por adsorción de N<sub>2</sub> mediante isothermas adsorción y desorción a 100 °C.

#### **4.4.3 Cromatografía de permeación en gel**

Se comprobó los procesos de degradación e injerto mediante el análisis de la variación en la masa molecular del poliestireno degradado y funcionalizado mediante esta técnica. Se utilizaron detector de UV-VIS con arreglo de diodos y detector de índice de refracción, las columnas se situaron en serie en el orden de 400,000 – 40,000,000, 40,000 – 4,000,000 y 200 – 3,000,000, como disolvente se utilizó THF grado HPLC, una temperatura de 40 °C, un flujo de 1 mL/min y estándares de PS monodisperso.

#### **4.4.4 Espectrofotometría de infrarrojo por transformadas de Fourier**

Mediante ésta técnica se observó las diferencias en el corrimiento de bandas así como la presencia o ausencia de bandas características de los materiales estudiados.

#### **4.4.5 Análisis termogravimétrico**

Se realizó el estudio de las variaciones de masa del poliestireno degradado mediante análisis termogravimétrico que sirvió como blanco para compararlo contra la curva termogravimétrica del poliestireno degradado y



funcionalizado para verificar la incorporación de la acrilamida en el poliestireno degradado. Se utilizaron cápsulas de aluminio como porta muestras, un rango de temperatura de 30 – 550 °C, un flujo de temperatura de 20 °C/min y un flujo de N<sub>2</sub> de 20 mL/min.

#### **4.4.6 Calorimetría de barrido diferencial**

Mediante calorimetría se analizaron las muestras PSd, PAAm, mezcla de PAAm y PSd-*f*-AAm, y PSd-*f*-AAm con la finalidad de comparar las transiciones térmicas que presentan los materiales por separado y en mezcla física y determinar el tipo de polímero obtenido al injertar acrilamida sobre PSd. Se utilizó un crisol de aluminio como porta muestra, un rango de temperatura de 15 – 300 °C, un flujo de temperatura de 10 °C/min y un flujo de N<sub>2</sub> de 20 mL/min.

#### **4.4.7 Microscopía electrónica de barrido**

Se analizó mediante microscopía la morfología de los materiales PS, PSd y PSd-*f*-AAm para observar los cambios físicos que ocurrieron después de los procesos de degradación e inserción. Las muestras se colocaron en una cinta de carbón conductor y fueron observadas en modalidad bajo vacío.

#### **4.4.8 Determinación del pH<sub>pzc</sub> de PSd-*f*-AAm**

Se determinó el pH de punto de carga cero del material mediante el método de deriva de pH que consiste en ajustar el pH a tubos con agua destilada, después colocar el adsorbente en los tubos y mantenerlos en

agitación durante determinado tiempo. Se toma lectura del pH inicial y final del agua y se grafica pH final vs pH inicial. Las condiciones y parámetros utilizados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros del  $pH_{pzc}$  del PSd-*f*-AAM.

Parámetro	Valor
T, °C	25.0
pH	2 – 7
Masa de adsorbente, mg	100
Tiempo de equilibrio, h	48.0
Agitación, rpm	200

#### 4.5 Determinación de la capacidad de adsorción de PS y PSd

Se determinaron las capacidades de adsorción del poliestireno de partida y degradado. Los parámetros se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Parámetros de adsorción con PS y PSd.

Parámetro	Valor
T, °C	25.0
[M <sup>n+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	100
Ph	5.50
Masa de adsorbente, mg	30.0
Tiempo de equilibrio, h	24
Agitación, rpm	200

M(II) = Pb(II) o Cu(II).

#### 4.6 Evaluación de la capacidad de adsorción del PSd-*f*-AAM

##### 4.6.1 Optimización de la adsorción de Cu(II) y Pb(II)

El PSd-*f*-AAM se colocó en contacto con disoluciones acuosas contaminadas con concentraciones conocidas de Cu(II) y Pb(II) para evaluar la capacidad de remoción de estos contaminantes.

Con la finalidad de optimizar la eficiencia de adsorción del PSd-*f*-AAM en contacto con Cu(II) y Pb(II) en disolución acuosa, se propuso un diseño de experimentos central compuesto 2<sup>4</sup> mostrado en la Tabla 6:

**Tabla 6.** Factores y niveles del diseño de experimentos.

Factores	Niveles y rangos		
	-	0	+
pH	2	3.9	5.5
$[M^{n+}]_0$ , mg/L	10	30	50
Masa de adsorbente, mg	10	20	30
T, °C	25	35	45

M = Cu(II) o Pb(II).

En la Tabla 7 se muestra la matriz de diseño resultante que produjo el software estadístico Design Expert.

**Tabla 7.** Matriz del diseño central compuesto  $2^4$  para Cu(II) y Pb(II) por separado.

Corrida	pH	$[M^{n+}]_0$ , mg/L	Masa ads, mg	T, °C	% adsorción Cu(II), %	% adsorción Pb(II), %
1	5.8	10	10	45	Y <sub>1</sub>	Z <sub>1</sub>
2	3.9	30	20	35	Y <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub>
3	5.8	50	10	25	Y <sub>3</sub>	Z <sub>3</sub>
4	2.0	10	30	25	Y <sub>4</sub>	Z <sub>4</sub>
5	3.9	30	20	35	Y <sub>5</sub>	Z <sub>5</sub>
6	3.9	50	20	35	Y <sub>6</sub>	Z <sub>6</sub>
7	2.0	50	30	45	Y <sub>7</sub>	Z <sub>7</sub>
8	3.9	30	10	35	Y <sub>8</sub>	Z <sub>8</sub>
9	2.0	30	20	35	Y <sub>9</sub>	Z <sub>9</sub>
10	3.9	30	20	25	Y <sub>10</sub>	Z <sub>10</sub>
11	3.9	30	20	45	Y <sub>11</sub>	Z <sub>11</sub>
12	3.9	30	30	35	Y <sub>12</sub>	Z <sub>12</sub>
13	2.0	50	10	45	Y <sub>13</sub>	Z <sub>13</sub>
14	5.8	50	30	25	Y <sub>14</sub>	Z <sub>14</sub>
15	5.8	30	20	35	Y <sub>15</sub>	Z <sub>15</sub>
16	2.0	10	10	25	Y <sub>16</sub>	Z <sub>16</sub>
17	3.9	10	20	35	Y <sub>17</sub>	Z <sub>17</sub>
18	5.8	10	30	45	Y <sub>18</sub>	Z <sub>18</sub>

El porcentaje de remoción se calculó a partir de la ec. (1):

$$\% \text{ remoción de metal} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad \text{ecuación 1}$$

Dónde:

% remoción de metal = Porcentaje de remoción de metal, %

$C_i$  = Concentración inicial del metal, mg/L

$C_e$  = Concentración en el equilibrio del metal, mg/L

Se aplicó la metodología de superficie de respuesta al diseño factorial con la finalidad de obtener los valores óptimos de la adsorción de los metales.

#### **4.6.2 Cinética de adsorción de Pb(II) en el equilibrio**

Los parámetros utilizados en la adsorción de Pb(II) en el equilibrio se fijaron a partir de los datos obtenidos de la optimización del proceso de adsorción mediante la aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta (Diseño de experimentos Central Compuesto  $2^4$ ).

Debido a la importancia de un modelo cinético para describir el comportamiento de la adsorción, en este estudio se utilizaron los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula.

Para determinar el tiempo necesario para establecer el equilibrio entre el metal y el polímero se fijó la masa de adsorbente y concentración inicial del metal en estudio. Los parámetros utilizados se presentan en la Tabla 8:

**Tabla 8.** Cinética de adsorción de Pb(II) en el equilibrio.

Parámetro	Valor óptimo
T, °C	38
[Pb <sup>2+</sup> ], mg/L	40
pH	5.5
Masa adsorbente, mg	11

La cinética se llevó a cabo en 12 tubos con rosca que fueron colocados en un shaker a 200 rpm tomando en cuenta el tiempo inicial. Una vez que inició la experimentación, se retiró un tubo del shaker en intervalos de 30 min y se tomaron alícuotas para medirlas por absorción atómica. A partir de los datos obtenidos se calculó la capacidad de adsorción en el tiempo teniendo en cuenta el volumen de la muestra retirada.

#### 4.6.3 Isotermas de adsorción de Pb(II)

En la perspectiva del proceso de adsorción, las isotermas de adsorción, son críticos para la optimización de las vías de mecanismo de adsorción, la expresión de las propiedades superficiales, capacidades del adsorbente y el diseño eficaz de sistemas de adsorción.

En la Tabla 9 se presentan los parámetros utilizados en las isotermas de adsorción de los metales.

**Tabla 9.** Parámetros de isotermas de adsorción de Pb(II).

Parámetro	Valor
T, °C	25, 35 y 45
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000
pH	5.5
Masa adsorbente, mg	11
Tiempo de equilibrio, h	4.2
Agitación, rpm	200

Las pruebas se llevaron a cabo en tubos con rosca colocados en un shaker a 200 rpm tomando en cuenta el tiempo inicial. Una vez que inició la experimentación, se retiraron los tubos del shaker de acuerdo al tiempo en el que cada metal alcanza el equilibrio y se tomaron alícuotas para medirlas por absorción atómica. A partir de los datos obtenidos se calculó la capacidad de adsorción en el tiempo, teniendo en cuenta el volumen de la muestra retirada.

#### 4.6.4 Capacidad máxima de adsorción

Se determinó la capacidad máxima de adsorción de Pb(II) con el material polimérico obtenido aplicando el método de contactos consecutivos que consiste en poner en contacto el material con Pb(II) en solución hasta saturarlo. Los parámetros que se utilizaron se presentan en la Tabla 10.



**Tabla 10.** Parámetros de capacidad máxima de adsorción.

Parámetro	Valor
T, °C	38.0
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	100
pH	5.50
Masa de adsorbente, mg	11.0
Tiempo de equilibrio, h	4.20
Agitación, rpm	200

#### 4.6.5 Ciclos de carga-descarga

Se evaluó el rendimiento del material mediante ciclos de carga y descarga. Los parámetros utilizados se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Parámetros de ciclos de carga-descarga

Parámetro	Carga	Descarga
[Pb <sup>2+</sup> ], ppm	100	-
masa ads, mg	11.0	-
T, °C	38.0	38.0
Agitación, rpm	200	200
EDTA, mol/L	-	0.5

El porcentaje de desorción se calculó mediante a partir de la ec. (2):

$$\% \text{ desorción} = \frac{C_i - C_e}{C_i}$$

Dónde:

% desorción = Porcentaje de desorción de Pb(II), %

$C_i$  = Concentración inicial, mg/L

$C_e$  = Concentración en el equilibrio, mg/L

#### 4.6.6 Capacidad de adsorción en un sistema multicomponente de metales

Se determinó la capacidad de adsorción del material en un sistema multicomponente de Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) y Zn(II). Los parámetros que se utilizaron se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Parámetros del sistema multicomponente.

Parámetro	Valor
T, °C	38.0
$[M^{n+}]_0$ , mg/L	50.0
pH	5.50
Masa de adsorbente, mg	11.0
Tiempo de equilibrio, h	4.20
Agitación, rpm	200

M = Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) y Zn(II).

#### **4.7 Manejo de residuos**

La disposición de los residuos generados durante toda la experimentación se realizó en base al reglamento de seguridad e higiene en Laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 Zeolita

##### 5.1.1 Espectroscopia de absorción atómica

Para determinar el tipo de catalizador utilizado en el estudio se analizó la zeolita mediante espectroscopia de absorción atómica, técnica mediante la cual se determinó el contenido metálico presente en el material.

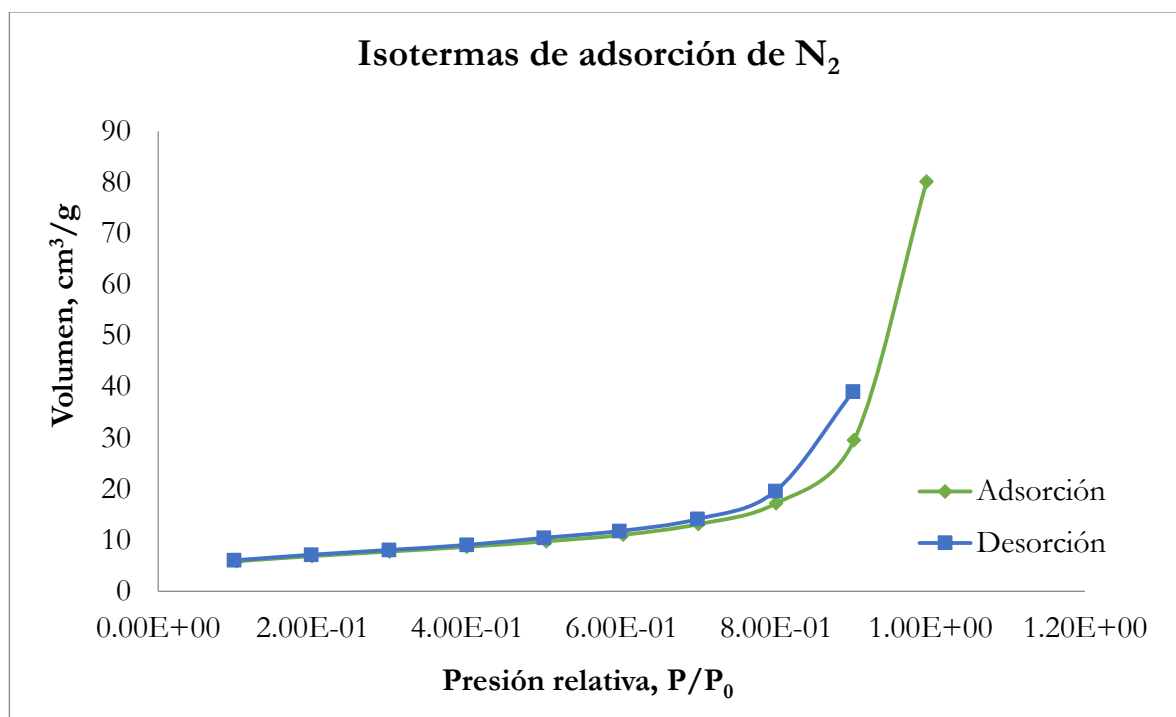
**Tabla 13.** Composición elemental de la zeolita.

Elemento	Contenido de metal, % m
Al	25.20
Ca	3.81
Fe	0.84
Mg	1.94
K	1.98
Si	65.20
Na	1.03

En la Tabla 13 se muestran los resultados de la composición del catalizador. El material está compuesto principalmente por óxidos de silicio y aluminio, los cuales son característicos de las zeolitas [36-38].

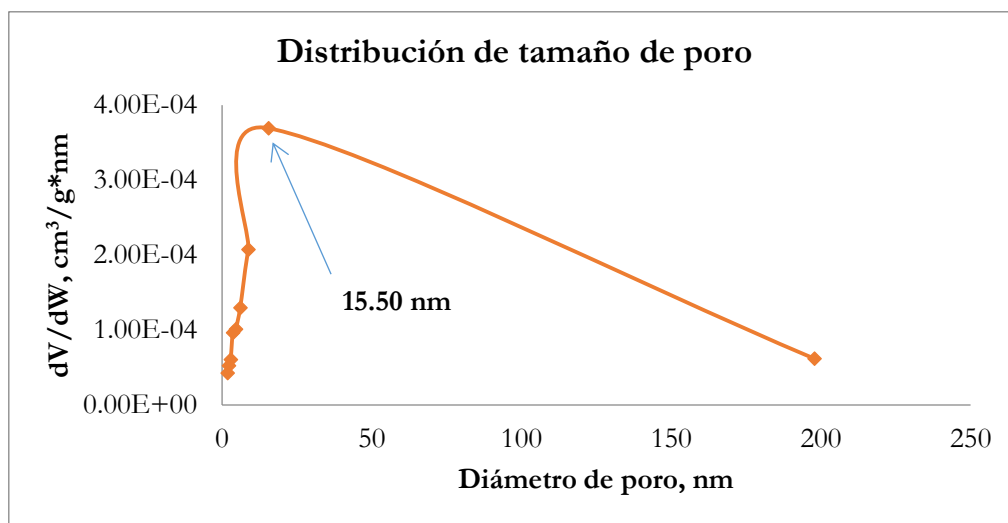
### 5.1.2 Análisis texturales por métodos B. E. T. y B. J. H.

Debido a la importancia que representa la porosidad presente en los catalizadores de este tipo, se analizó la zeolita mediante análisis texturales tipo B. E. T. y B. J. H., en la Figura 36 se aprecia que el gráfico presenta isoterma de adsorción tipo IV que es característica de materiales mesoporosos de acuerdo a la I. U. P. A. C. [39]. De acuerdo al método B. E. T. el material presenta área específica de 23.96 m<sup>2</sup>/g lo cual lo sitúa dentro del grupo de zeolitas mexicanas [40-43].



**Figura 36.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita.

Mediante el análisis por el método B. J. H. se confirma la predominancia de mesoporos de 15.50 nm en la estructura de la zeolita, esto se determina a partir del gráfico presentado en la Figura 37.



**Figura 37.** Distribución de tamaño de poro de la zeolita.

## 5.2 Poliestireno

### 5.2.1 Cromatografía de permeación en gel

La reacción de degradación se llevó a cabo utilizando decahidronaftaleno como medio de reacción a 170 °C, se evaluó la influencia del tiempo de degradación del polímero fijando dicho parámetro en 3, 5 y 7 h con relación 1:2 zeolita/poliestireno. La Tabla 14 muestra los resultados de las masas moleculares que se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel con detector de índice de refracción.

**Tabla 14.** Masas moleculares y dispersidades del PS, PSd y PSd-g-AAm.

	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Đ</b>
PS	50 490	99 294	1.967
PSd 3h	33 532	66 987	1.998
PSd 5h	48 061	94 148	1.959
PSd-g-AAm (3 h)	45 544	92 215	2.025
PSd-g-AAm (5 h)	51 898	98 303	1.924

Los valores obtenidos indican que durante la reacción tienen lugar distintos procesos, esto se observa ya que para 3 h de degradación el polímero disminuye su masa molecular a 33,532 g/mol, lo que confirma la formación de cadenas de menor tamaño que las iniciales, siendo además donde se observa la mayor disminución de la masa molecular de acuerdo a la literatura utilizando zeolitas [9,44,45], otros catalizadores [2,5,8,12] e inclusive degradándolo térmicamente sin el uso de catalizadores [1,19,46]. Otro de los procesos implicados en la reacción es la recombinación de cadenas, que ocurre para la degradación en 5 h donde se observa un incremento en el valor de la masa molecular de 27161 g/mol. De acuerdo a la literatura [45], una vez que las cadenas producto del rompimiento catalítico de los enlaces del polímero de partida alcanzan determinada masa molecular, estas son capaces de difundir hacia los sitios activos en los poros de la zeolita, el cual puede actuar como microrreactor favoreciendo la recombinación radicalica de las cadenas, incrementándose así la masa molecular, además de actuar como catalizador.

A las 7 h de reacción no fue posible analizar la masa molecular del polímero, debido a que no se pudo separar el polímero de interés del catalizador y el disolvente utilizados en el medio de reacción, posiblemente ocasionado por la formación de subproductos de cadena corta.

De acuerdo a lo anterior, se seleccionó el polímero obtenido en 3 h de degradación para llevar a cabo la reacción de injerto de acrilamida sobre su estructura.

### **5.2.2 Funcionalización de PSd con AAm**

Se estudiaron las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción de injerto, se estudiaron dos de los factores que influyen directamente sobre la reacción de injerto: el iniciador y la temperatura de reacción.

Se probaron dos distintos iniciadores, persulfato de amonio y peróxido de benzoílo disueltos en dos disolventes distintos, agua y acetona.

El persulfato de amonio resultó insoluble en THF y el peróxido de benzoílo insoluble en agua, en estos casos no se obtuvieron resultados favorables en la reacción de injerto, así como en la reacción de homopolimerización, debido a que en ambos casos la descomposición del iniciador no se ve favorecida al encontrarse en estado sólido por lo que la formación de radicales es muy pobre.

Al utilizar persulfato de amonio disuelto en agua predominó la formación de homopolímero, esto se debe a que la acrilamida es también soluble en este medio a diferencia del poliestireno, el cual se solubilizó en tetrahidrofurano,



debido a esto es más factible la interacción entre los radicales y las moléculas de acrilamida que se encuentran disueltos en agua, favoreciéndose así la reacción de homopolimerización.

Los mejores resultados se obtuvieron utilizando peróxido de benzoílo disuelto en THF, debido a que tanto el poliestireno como la acrilamida y el iniciador son solubles en este medio, lo cual permite una mayor interacción entre los componentes de mejor manera.

Después de seleccionar el iniciador y solvente adecuados para llevar a cabo la reacción se estudió el efecto de la temperatura en el porcentaje de injerto obtenido, para ello se utilizaron 60, 70 y 80 °C.

El porcentaje de injerto se determinó mediante la ec. (3) [47], y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 15.

$$\% g = \frac{w_f - w_o}{w_o} \times 100 \quad \text{ecuación 3}$$

**Tabla 15.** Condiciones de funcionalización de PSd con AAm.

Temperatura, °C	Tiempo, h	Flujo de adición de acrilamida, mL/min	% de injerto, %
60	2	1	7.46
70			12.53
80			6.05

Los resultados muestran que a temperaturas bajas se obtienen porcentajes de injerto relativamente bajos, esto puede ser debido a la presencia de un menor número de radicales en el medio de reacción, ya que la temperatura de descomposición del iniciador se encuentra por encima de este valor, lo cual ocasiona baja eficiencia en la formación de radicales, lo que conlleva a un bajo rendimiento tanto del injerto como de homopolimerización.

Caso contrario ocurre al calentar a 80 °C, ya que al formarse una mayor cantidad de radicales en el medio de reacción se favorece la reacción de homopolimerización, ya que los radicales libres interaccionan con las moléculas de acrilamida antes de que estas difundan hasta la superficie del poliestireno, lo que ocasiona un incremento en el rendimiento de la formación de poliacrilamida y por lo tanto el decremento en el porcentaje de injerto.

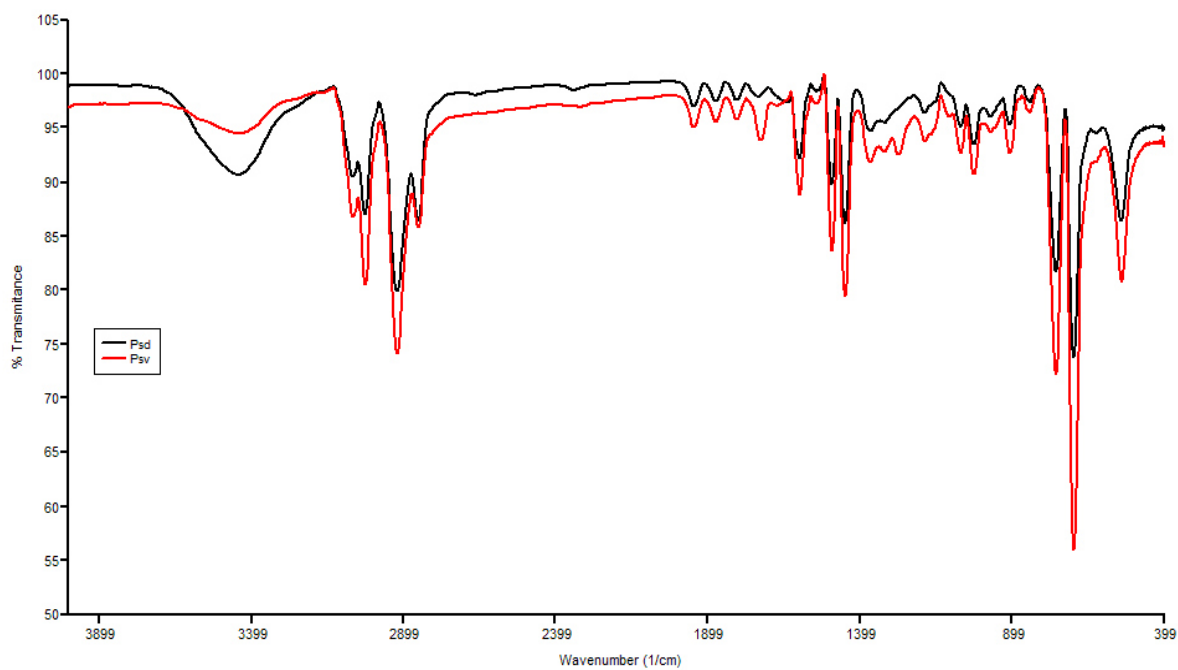
El mejor porcentaje de injerto obtenido fue de 12.53 % y se obtuvo al llevar a cabo la reacción a 70 °C por lo que se seleccionó esta temperatura como la mejor condición para llevar a cabo la síntesis del PSd-*f*-AAM.

## **5.3 Caracterización**

### **5.3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier**

Se caracterizó el polímero antes y después de cada modificación, los espectros para el PS y PSd se muestran en la Figura 38, en donde se puede observar la presencia de las bandas características de las cadenas de poliestireno, lo que indica que no existió modificación estructural dentro de las

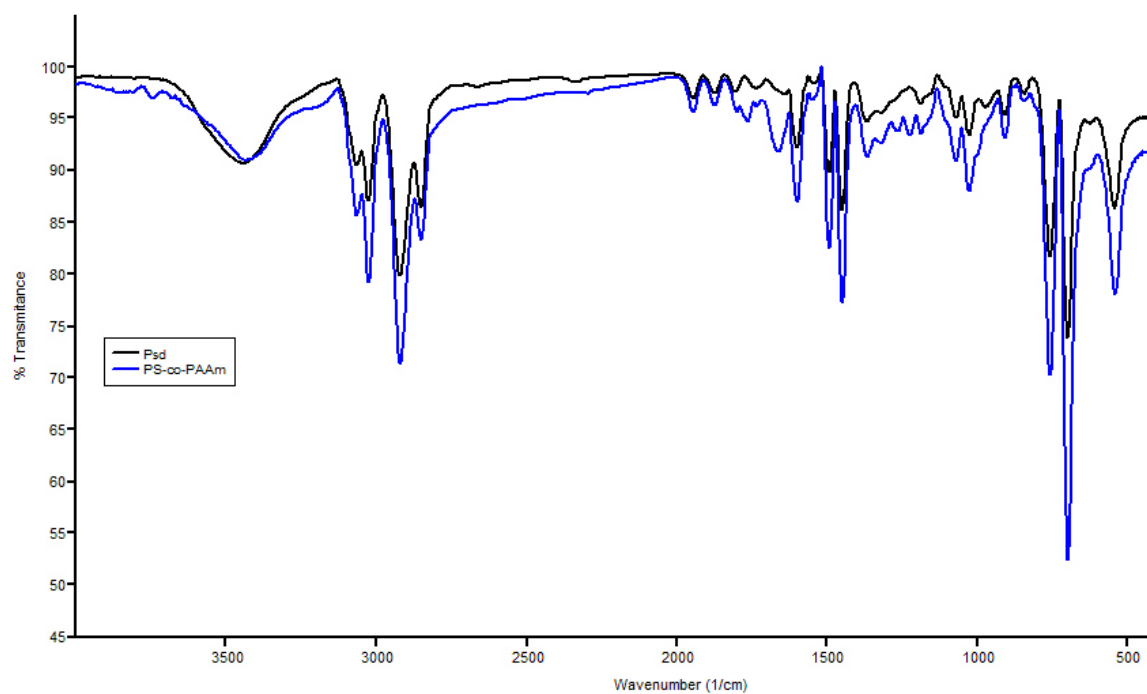
cadenas de poliestireno y no muestra subproductos de cadena corta insaturados.



**Figura 38.** Espectros de infrarrojo del PS y PSd.

El polímero injertado se caracterizó también mediante esta técnica, la Figura 39 muestra una comparación entre el espectro del PSd y el PSd-*f*-AAM, donde se observa en el espectro de este último la aparición de una señal a 3186 cm⁻¹, la cual corresponde a la vibración del enlace N-H de la acrilamida injertada en la estructura del poliestireno.

La banda en 1660 cm⁻¹ que se presenta en el espectro del PSd-*f*-AAM corresponde al enlace C=O de la acrilamida, indicando la inserción del monómero en la cadena polimérica.



**Figura 39.** Espectros de infrarrojo del PSd y PSd-*f*-AAM.

Las principales bandas presentadas en los espectros de infrarrojo para cada uno de los polímeros se resumen en la Tabla 16.

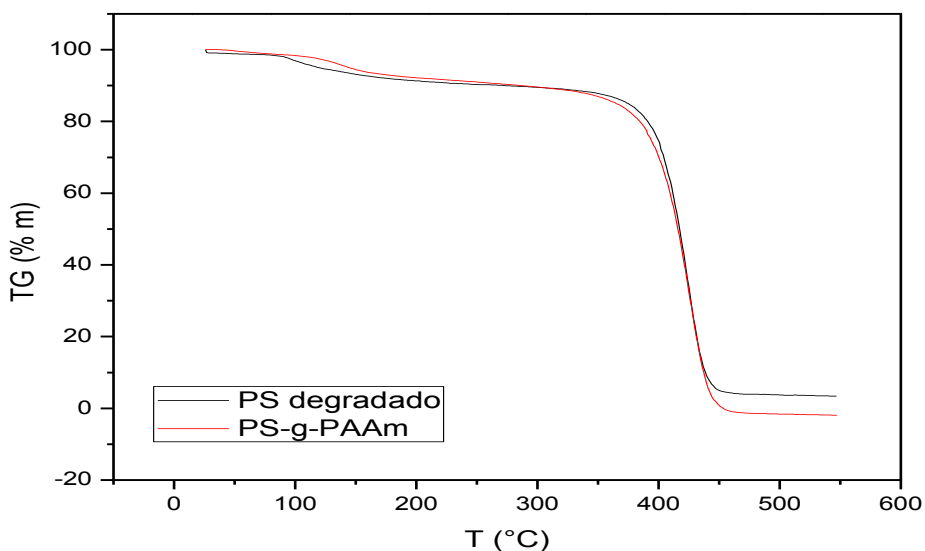
**Tabla 16.** Señales características del PS, PSd y PSd-*f*-AAm.

Enlace	PS	PSd	PSd- <i>f</i> -AAm
	Vibración, cm <sup>-1</sup>		
Ar C-H (s)	3062, 3026	3066, 3025	3068, 3026
C-H (s)	2924, 2850	2919, 2846	2919, 2850
Ar C-C (s)	1557	1597	1597
Ar C-H (f)	1491	1491	1491
Ar C-H (w)	698	698	698
Ar C-H (s) fuera del plano	758	758	758
C-H (b)	1448	1448	1448
Sobretonos	1948, 1880, 1801, 1724	1944, 1872, 1801, 1732	1948, 1872, 1801, 1776
N-H (s)	---	---	3186
C=O (s)	---	---	1660
O-H* (s)	3430	3448	3426

\*Señal asignada al metanol proveniente del proceso de purificación del poliestireno inicial

### 5.3.2 Análisis termogravimétrico

Se estudió la estabilidad térmica de los polímeros mediante análisis termogravimétrico de 0 a 550°C con velocidad de 10 °C/min.



**Figura 40.** Termogravígramas de PSd y PSd-*f*-AAm.

En la Figura 40 se observa que ambos polímeros son térmicamente estables entre 140 y 400 °C aproximadamente, sin embargo, al comparar las curvas se aprecia que la primera pérdida de masa para el poliestireno degradado tiene lugar a una temperatura menor que para el PSd-*f*-AAm. En la Tabla 17 se muestra las pérdidas representativas de cada uno de los materiales analizados.

**Tabla 17.** Eventos térmicos de los materiales PSd y PSd-*f*-AAM.

Material	1º pérdida en masa		2º pérdida en masa		Masa residual, %
PSd	97.1 °C	2.8 %m	424.6 °C	77.3 %m	3.38
PSd-g-AAM	139.9 °C	4.5 %m	425.7 °C	65.2 %m	0

En el termograma del PSd se observa una primera etapa de descomposición alrededor de los 97 °C que puede atribuirse a la eliminación de humedad. El polímero se mantiene térmicamente estable hasta los 400 °C, temperatura a la cual empieza el rompimiento de cadenas del PS debido a que la etapa de carbonización primaria ocurre a los 380 °C.

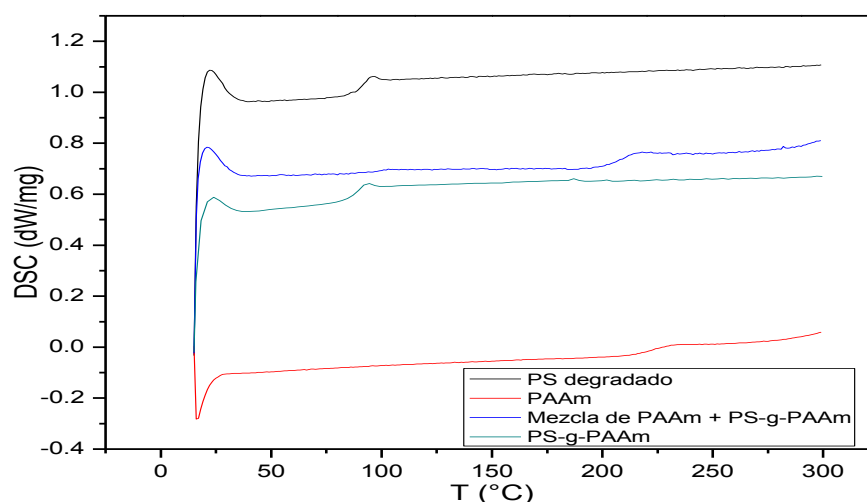
En el termograma del PSd-*f*-AAM se aprecia la primera pérdida a 140 °C que se asigna al rompimiento de cadenas de poliacrilamida injertadas en la estructura del PS, manteniendo estabilidad térmica entre 140 y 400 °C donde se aprecia una pérdida de masa atribuible al rompimiento de cadenas del PS.

La diferencia de masa residual entre los polímeros es menor al 5 % por lo que no existe diferencia significativa debido al bajo porcentaje de injerto de la acrilamida sobre la estructura del poliestireno.

### 5.3.3 Calorimetría de barrido diferencial

Se analizaron mediante esta técnica cada uno de los polímeros involucrados en el proceso (PSd, PAAm, mezcla física de PAAm y PSd-*f*-AAm y PSd-*f*-AAm).

En la Figura 41 se aprecian las curvas calorimétricas para cada uno de los materiales mencionados.



**Figura 41.** Termogramas de PSd, PAAm, mezcla de PAAm + PSd-*f*-AAm y PSd-*f*-AAm.

A partir de las curvas, se obtuvieron los valores de las transiciones térmicas de cada polímero, las cuales se resumen en la Tabla 18, el poliestireno injertado presenta menor temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), esto debido a que sus cadenas presentan mayor flexibilidad que el PSd, donde se observa a partir del corrimiento de dicha transición hacia temperaturas menores en comparación con el poliestireno degradado, lo cual da indicio de que la reacción de injerto de acrilamida se llevó a cabo de manera satisfactoria, ya que la



inserción de grupos acrilamida en las cadenas trae como consecuencia el incremento en la flexibilidad del polímero generando así la disminución de la  $T_g$ , únicamente se observa una diferencia de 3 °C entre ambas transiciones, sin embargo, existen reportes [49] que indican que dichos corrimientos son atribuibles a bajos porcentajes de injerto.

**Tabla 18.** Transiciones térmicas del PSd, PAAm, mezcla de PSd-*f*-AAM + PAAm, y PSd-*f*-AAM.

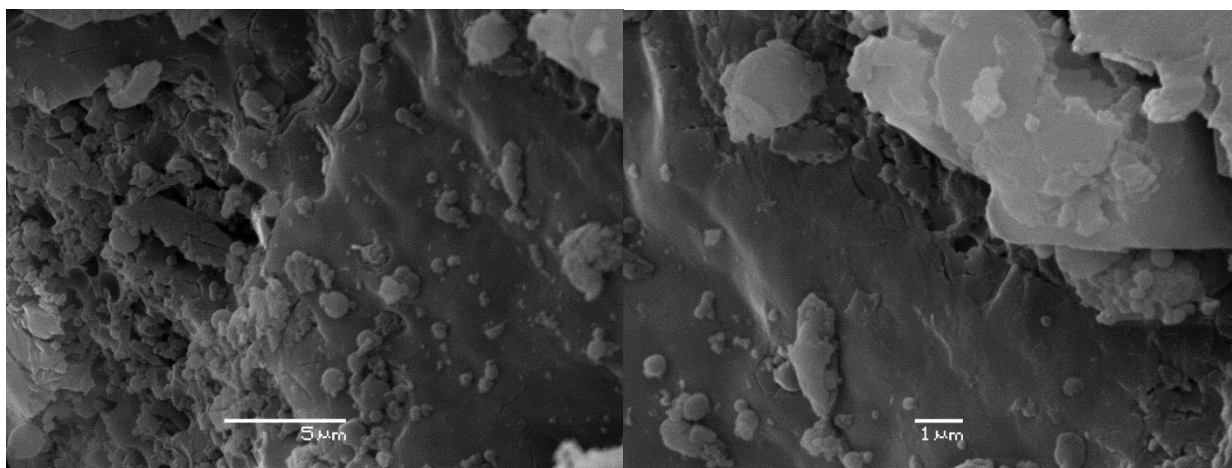
Material	$T_g$ , °C
PSd	93
PAAm	221
Mezcla (PAAm + PSd- <i>f</i> -AAM)	102 ( $T_{g1}$ ), 209 ( $T_{g2}$ )
PSd- <i>f</i> -AAM	90

Con la finalidad de descartar la presencia del homopolímero de acrilamida formado durante la reacción de injerto, se analizó una mezcla física de poliacrilamida y PSd-*g*-AAM, en la curva obtenida se observa la presencia de dos distintas temperaturas de transición vítrea (102 y 209 °C) correspondientes al PSd-*f*-AAM y PAAm respectivamente, a diferencia del polímero injertado en el cuál únicamente se presenta una  $T_g$ , por lo que es posible afirmar que el proceso de separación del homopolímero del material de interés es el adecuado y únicamente obtenemos como producto final el polímero injertado y no una mezcla de ambos materiales.

### 5.3.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología del poliestireno inicial, poliestireno degradado y poliestireno injertado se estudió mediante análisis por microscopía electrónica de barrido, la cual muestra diferencias importantes entre cada uno de los materiales.

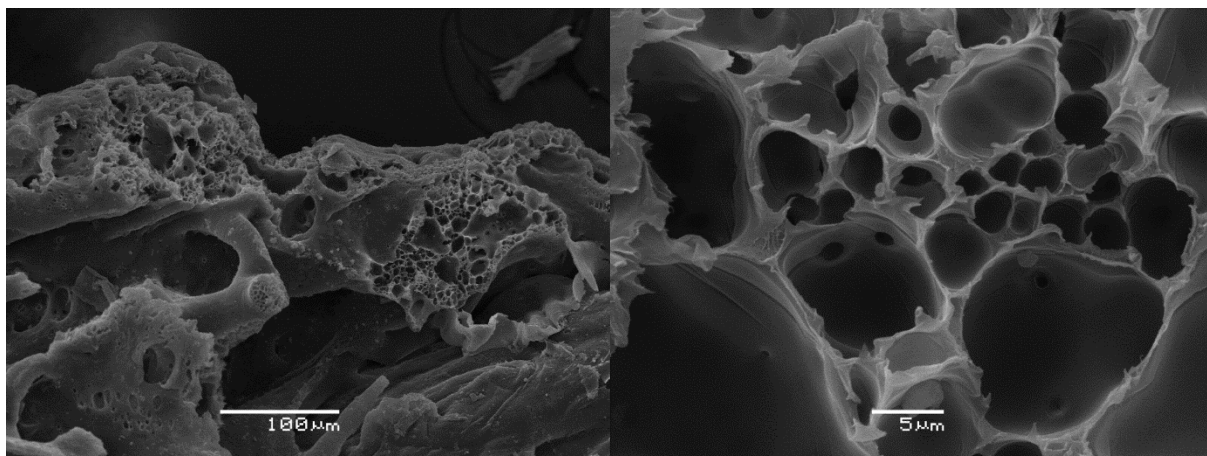
En la Figura 42 se aprecian las micrografías del poliestireno, donde se observa que este presenta superficie homogénea con áreas irregulares con aglomerados sin forma definida entre 0.5 y 2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 42.** Micrografías de PS a 5 y 10x.

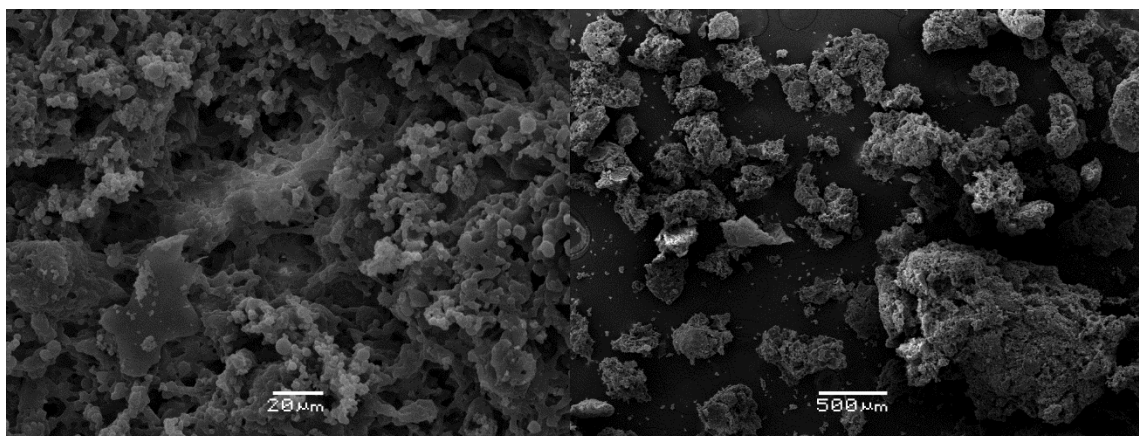
En el PS se destaca la ausencia de poros en la superficie del polímero, a diferencia del PSd (Figura 43) donde predomina la presencia de poros en forma de panal de entre 5 y 100  $\mu\text{m}$  confirmando la degradación, esta característica favorece ampliamente la reacción de injerto de acrilamida sobre el PSd, ya que dichos poros proporcionan mayor área de contacto con la acrilamida y a la vez

facilitan el proceso de difusión del monómero a injertar hacia el interior del mismo.



**Figura 43.** Micrografías de PSd con 3 y 10x.

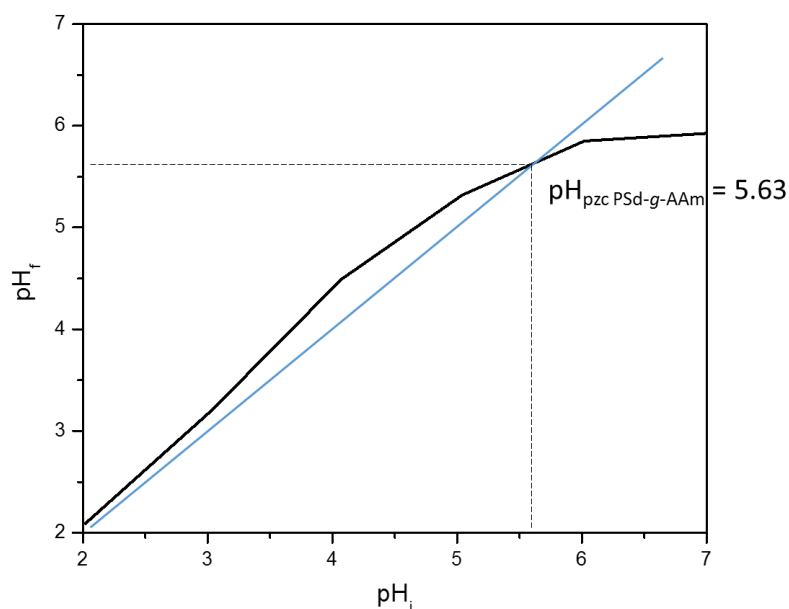
En el PSd-*f*-AAM (Figura 44) se observa la presencia de aglomerados esféricos de tamaño irregular distribuidos uniformemente a lo largo de la superficie, los cuales son atribuibles a la acrilamida y que son característicos de los polímeros funcionalizados.



**Figura 44.** Micrografías de PSd-g-AAm con 5 y 200x.

### 5.3.5 Determinación del $pH_{pzc}$ de PSd-*f*-AAm

Se determinó el pH de punto de carga cero ( $pH_{pzc}$ ) mediante el método de deriva de pH como se muestra en la Figura 45, del cual se obtuvo un  $pH_{pzc}$  del material de 5.63 al cual el adsorbente presenta una carga nula. Por encima de este pH el material está cargado negativamente facilitando la captación de contaminantes catiónicos como los metales al presentar interacciones [48] que se detallarán en los estudios de adsorción siguientes de este proyecto.



**Figura 45.**  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de PSd-*f*-AAm.

#### 5.4 Determinación de la capacidad de adsorción de PS y PSd

Las capacidades de adsorción de Cu(II) y Pb(II) utilizando el poliestireno de partida y degradado se presentan en la Tabla 19.

**Tabla 19.** Capacidades de adsorción del PS y PSd.

Adsorbente	Q, mg/g	
	Cu(II)	Pb(II)
PS	1.20	3.20
PSd	1.11	0.82

La capacidad de adsorción es muy baja para ambos polímeros, esto debido a la ausencia de grupos funcionales capaces de interactuar con los iones metálicos [48,49]. Al comparar ambos adsorbentes, se observa que el

poliestireno de partida presenta mayor capacidad de adsorción para ambos metales, esto puede atribuirse a que el tamaño de los poros presentes en el polímero degradado es muy elevado en comparación con el radio iónico de ambos cationes, lo que conlleva a que tanto Cu(II) como Pb(II) no sean retenidos por la estructura polimérica.

Para el PSd no existe variación significativa entre los valores de capacidad de adsorción obtenidos para ambos iones metálicos, mientras que para el PS se observa una ligera preferencia hacia el Pb(II) que probablemente se atribuya a que presenta mayor relación masa/carga que el Cu(II), por lo que se verá más atraído por el adsorbente mediante fuerzas de enlaces débiles.

### **5.5 Optimización de la capacidad de adsorción de PSd-*f*-AAm**

Para la determinación de las mejores condiciones de adsorción utilizando PSd-*f*-AAm se realizó un diseño de experimentos central compuesto  $2^4$  con puntos centrales para cada metal, los parámetros del diseño se muestran en la Tabla 20. El análisis de los resultados se llevó a cabo utilizando el software Design Expert 9.

**Tabla 20.** Factores y niveles del diseño de experimentos central compuesto  $2^4$ .

Factores	Niveles y rangos		
	-	+	0
pH	2	5.8	3.9
$[M^{n+}]_0$ , mg/L	10	50	30
Masa ads, mg	10	30	20
T, °C	25	45	35

M = Pb(II) o Cu(II)

En la Tabla 21 se muestran los resultados del diseño de experimentos  $2^4$  para Cu(II).

**Tabla 21.** Variables independientes y respuesta de porcentaje de remoción de Cu(II).

Run	pH	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	Masa ads, mg	T, °C	% remoción de Cu(II), %
1	3.9	30	20	45	11.67
2	2.0	30	20	35	1.670
3	5.8	50	10	25	42.80
4	3.9	30	20	35	6.670
5	5.8	10	30	45	16.80
6	2.0	50	30	45	3.200
7	5.8	30	20	35	51.67
8	3.9	30	20	25	2.330
9	3.9	30	20	35	11.67
10	5.8	10	10	45	17.20
11	2.0	10	10	25	6.100
12	5.8	50	30	25	43.80
13	2.0	50	10	45	3.600
14	2.0	10	30	25	3.800
15	3.9	30	30	35	15.67
16	3.9	10	20	35	7.800
17	3.9	30	10	35	15.33
18	3.9	50	20	35	18.00

El análisis de los resultados en el software estadístico generó un modelo de regresión cuadrática y se muestra la ec. (4) de dicho modelo.



% remoción de Cu(II)

$$\begin{aligned}
 &= 13.11 + (25.00X_1) + (5.100X_2) - (0.1800X_3) + (4.670X_4) \\
 &+ (11.63X_1X_2) + (0.4100X_1X_3) - (1.090X_1X_4) + (0.4100X_2X_3) \\
 &+ (12.01X_2X_4) + (0.063X_3X_4) + (12.25X_1^2) - (1.520X_2^2) + (1.080X_3^2) \\
 &- (7.420X_4^2)
 \end{aligned}$$

ecuación 4

La ec. (4) fue desarrollada en términos de variables de proceso en valores codificados para hacer predicciones acerca de la respuesta para niveles dados de cada factor. La ecuación codificada es de gran utilidad para identificar el impacto relativo de los factores mediante la comparación de los coeficientes de los factores. El signo positivo de los coeficientes indica el efecto sinérgico, mientras que el signo negativo indica el efecto antagonista. Se aprecia que el pH ( $X_1$ ), la  $[Cu^{2+}]_0$  ( $X_2$ ) y la T ( $X_4$ ) tienen un efecto positivo neto en la remoción de Cu(II), mientras que la masa de adsorbente ( $X_3$ ) presenta un efecto negativo neto. Se aplicó la técnica de ANOVA (análisis de varianza) al modelo de regresión (ec. (4)) y la significancia de cada término se presenta en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Resultados del ANOVA para el modelo de superficie de respuesta cuadrática para Cu(II).

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de $F$	Valor de $p$ prob $> F$
Modelo	3856.28	14	275.45	14.13	0.0254
$X_1 - \text{pH}$	1250.00	1	1250.00	64.12	0.0041
$X_2 - [\text{Cu}^{2+}]_0$	52.02	1	52.02	2.67	0.2009
$X_3 - \text{masa ads}$	0.31	1	0.31	0.016	0.9077
$X_4 - T$	43.62	1	43.62	2.24	0.2316
$X_1X_2$	216.50	1	216.50	11.11	0.0446
$X_1X_3$	1.36	1	1.36	0.070	0.8087
$X_1X_4$	1.89	1	1.89	0.097	0.7758
$X_2X_3$	1.36	1	1.36	0.070	0.8087
$X_2X_4$	230.88	1	230.88	11.84	0.0412
$X_3X_4$	0.031	1	0.031	0.0016	0.9706
$X_1^2$	378.60	1	378.60	19.42	0.0217
$X_2^2$	5.85	1	5.85	0.30	0.6220
$X_3^2$	2.93	1	2.93	0.15	0.0757
$X_4^2$	139.03	1	139.03	7.13	
Residual	58.49	3	19.50		
Falta de ajuste	45.99	2	22.99	1.84	0.4623
Error puro	12.50	1	12.50		
Correlación total	3914.70	17			

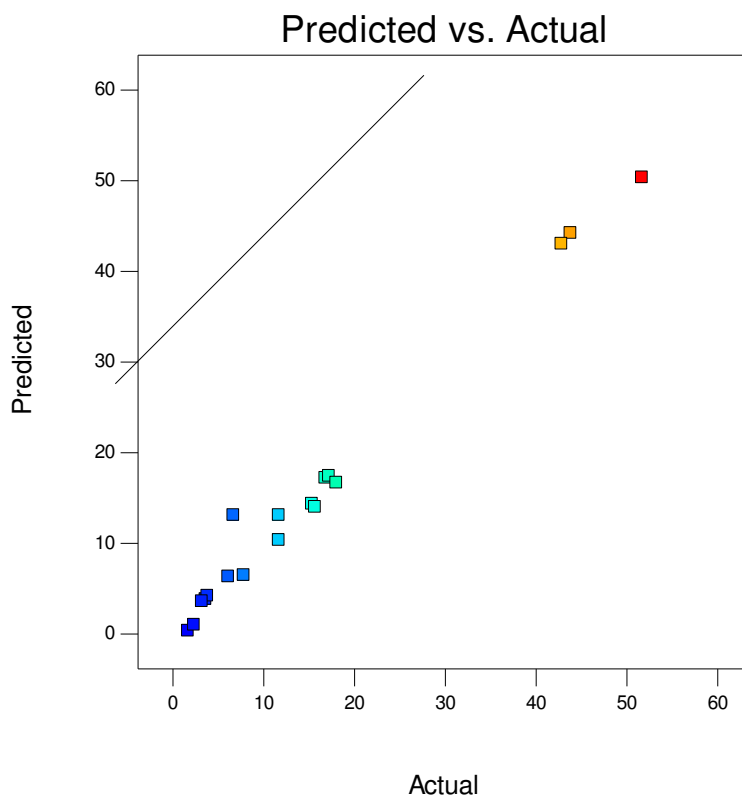
De acuerdo al ANOVA, si el valor de  $p$  del modelo es menor a 0.0500 que en este caso resultó ser de 0.0254, es indicativo que la hipótesis nula se

rechaza y se dice que la variable es significativa. El valor  $F$  del modelo (14.13) y la elevada suma de cuadrados (3856.28) implican que el modelo es significativo y que la relación entre la respuesta y las variables independientes se pueden explicar apropiadamente. Sólo hay una posibilidad del 2.54% de que un valor de  $F$  tan grande podría ocurrir debido al ruido. En este caso las variables  $X_1$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_3X_4$  y  $X_1^2$  son términos del modelo significativo presentando mayor significancia el pH ( $p = 0.0041$ ,  $SC = 1,250$  y  $F = 64.12$ ) en la remoción de Cu(II) seguido del término cuadrático del pH ( $p = 0.0217$ ,  $SC = 378.60$  y  $F = 19.42$ ) y con un efecto comparativamente menor los términos combinados de  $[Cu^{2+}]_0$  y  $T$  ( $p = 0.0412$ ,  $SC = 230.88$  y  $F = 0.0412$ ) y de pH y  $[Cu^{2+}]_0$  ( $p = 0.0446$ ,  $SC = 216.50$  y  $F = 11.11$ ). Para el caso de las otras variables individuales, combinadas y cuadráticas no son significativas ya que el valor de  $p$  no está por encima de 0.1000. La falta de ajuste no es significativa en relación con el error puro y existe la posibilidad del 46.23% que la fuente “falta de ajuste” tan grande podría ocurrir debido al ruido.

En la Figura 46 se muestra la relación entre los valores actuales y predichos de la remoción de Cu(II) mostrados en la Tabla 21. Los datos actuales son la medida original de la concentración de Cu(II) en solución que fue calculada a partir de la ec. (5):

% remoción de Cu(II)

$$= \frac{\text{Concentración inicial de Cu(II)} - \text{concentración final de Cu(II)}}{\text{Concentración inicial de Cu(II)}} \quad \text{ecuación 5}$$



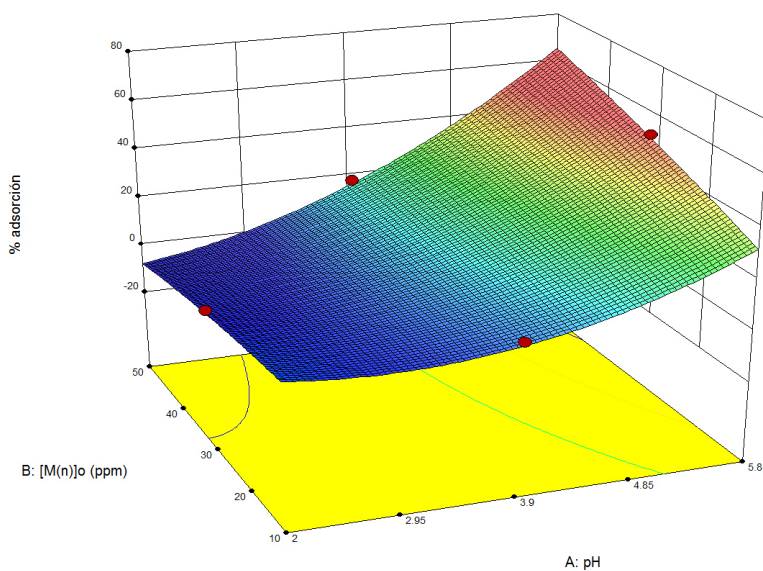
**Figura 46.** Curva de respuesta de remoción de Cu(II) actual y predicha.

Por otro lado, los valores predichos fueron calculados a partir de la ec. (4). Se obtuvo un valor alto de coeficiente de correlación de 0.9851 entre las respuestas experimental y predicha. Esto podría ser debido a la cobertura de la amplia gama de variables de proceso en un número limitado de experimentos y/o contribución de los términos significativos de la Tabla 22.

El diseño de experimentos se analizó mediante la metodología de superficie de respuesta, con la finalidad de obtener las óptimas condiciones bajo las cuales se puede llevar a cabo el proceso de remoción del ion metálico en disolución acuosa. Dicha metodología permitió analizar el efecto que ejerce cada uno de los factores y combinados sobre el proceso de remoción de Cu(II).

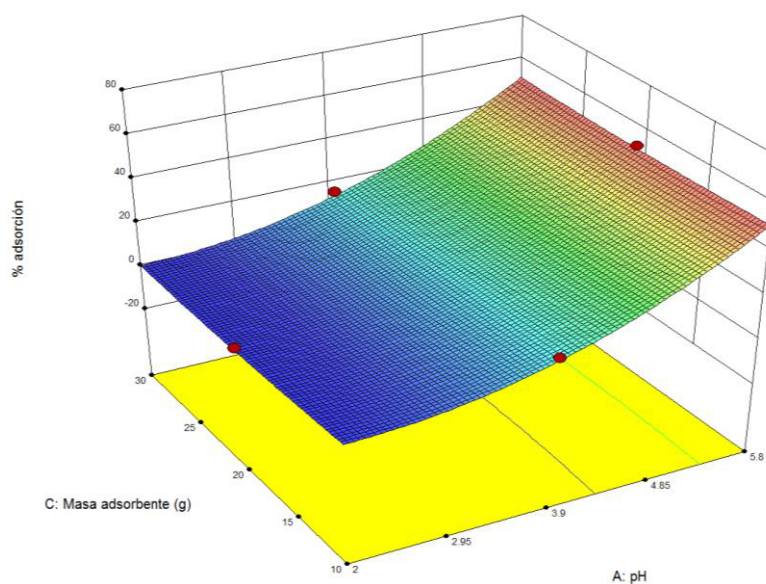
Tanto la concentración inicial de ion metálico como el pH ejercen un efecto positivo sobre la adsorción (Figura 47), esto debido a que al incrementarse el pH en valores mayores al punto de carga cero del polímero, este se encuentra cargado negativamente, lo cual favorece la interacción electrostática entre el adsorbato y los iones metálicos, además de que la concentración de protones en el medio disminuye por lo que la competencia entre estos y el Cu(II) por ocupar los sitios activos del PSd-*f*-AAM es menor.

Dentro de las condiciones del diseño, el incremento en la concentración inicial de adsorbato favorece también el porcentaje de remoción, ya que al aumentar su valor hay una mayor cantidad de iones metálicos presentes en el medio que pueden ocupar los sitios activos del adsorbente, por lo que la respuesta medida se incrementa.



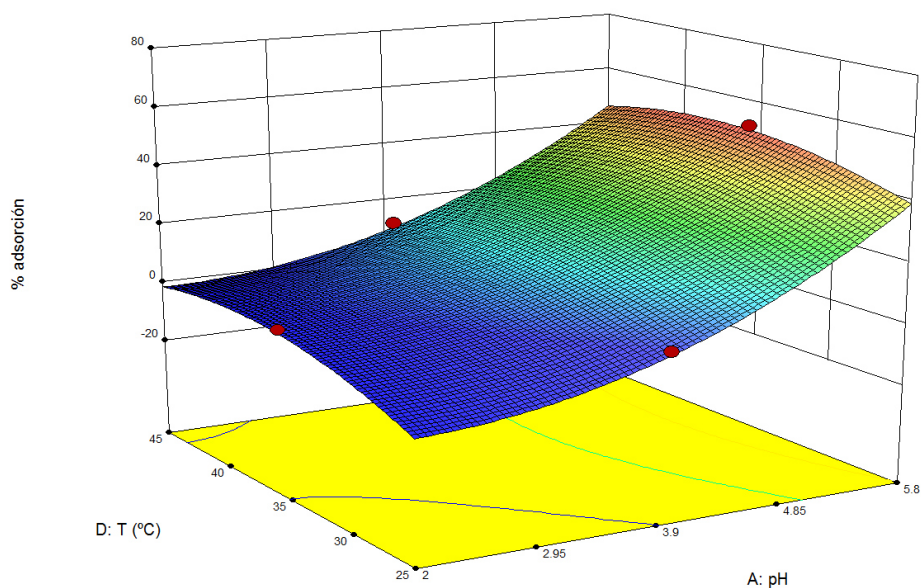
**Figura 47.** Superficie de respuesta de  $[M^{n+}]_0$  vs pH para Cu(II).

También se analizó la influencia de la masa de adsorbente, en la Figura 48 se observa que a valores de pH y masa de adsorbente mayores aumenta el porcentaje de remoción debido a la presencia de mayor cantidad de grupos funcionales, sin embargo, el porcentaje se mantiene constante a niveles mayores debido a que no está saturado el adsorbente.



**Figura 48.** Superficie de respuesta de masa de adsorbente vs pH para Cu(II).

El aumento de la temperatura ejerce un efecto positivo en la adsorción tal como se observa en la Figura 49, esto debido a que, a temperaturas mayores la movilidad de los iones en el medio de reacción se incrementa, lo que conlleva a la generación de mayor número de colisiones entre éstos y los sitios activos en las cadenas poliméricas favoreciendo la remoción.



**Figura 49.** Superficie de respuesta de T vs pH para Cu(II).

En la Tabla 23 se muestran los resultados del diseño de experimentos 2<sup>4</sup> para Pb(II).

**Tabla 23.** Variables independientes y respuesta de porcentaje de remoción de Pb(II).

Run	pH	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	Masa ads, mg	T, °C	% remoción de Pb(II), %
1	3.9	30	20	45	13.27
2	2.0	30	20	35	28.40
3	5.8	50	10	25	63.48
4	3.9	30	20	35	16.50
5	5.8	10	30	45	13.52
6	2.0	50	30	45	7.680
7	5.8	30	20	35	89.70
8	3.9	30	20	25	20.47
9	3.9	30	20	35	16.50
10	5.8	10	10	45	57.42
11	2.0	10	10	25	19.38
12	5.8	50	30	25	60.04
13	2.0	50	10	45	9.960
14	2.0	10	30	25	7.800
15	5.9	30	30	35	18.07
16	5.9	10	20	35	6.740
17	5.9	30	10	35	22.07
18	5.9	50	20	35	19.37



El análisis de los resultados en el software estadístico generó un modelo de regresión cuadrática y se muestra la ec. (6) de dicho modelo.

*% remoción de Pb(II)*

$$\begin{aligned}
 &= 23.13 + (30.34X_1) + (6.320X_2) - (6.500X_3) - (3.600X_4) \\
 &+ (4.140X_1X_2) - (4.210X_1X_3) + (0.092X_1X_4) + (6.240X_2X_3) \\
 &+ (11.65X_2X_4) - (3.870X_3X_4) + (33.39X_1^2) - (12.29X_2^2) - (5.280X_3^2) \\
 &- (8.480X_4^2)
 \end{aligned}$$

*ecuación 6*

La ec. (6) fue desarrollada en términos de variables de proceso en valores codificados para hacer predicciones acerca de la respuesta para niveles dados de cada factor. La ecuación codificada es de gran utilidad para identificar el impacto relativo de los factores mediante la comparación de los coeficientes de los factores. El signo positivo de los coeficientes indica el efecto sinérgico, mientras que el signo negativo indica el efecto antagonista. Se aprecia que el pH ( $X_1$ ) y la  $[Pb^{2+}]_0$  ( $X_2$ ) tienen un efecto positivo neto en la remoción de Cu(II), mientras que la masa de adsorbente ( $X_3$ ) y la T ( $X_4$ ) presentan un efecto negativo neto.

Se aplicó la técnica de ANOVA (análisis de varianza) al modelo de regresión (ec. (6)) y la significancia de cada término está presentada en la Tabla 24.

**Tabla 24.** Resultados del ANOVA para el modelo de superficie de respuesta cuadrática para Pb(II).

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de $F$	Valor de $p$ prob $> F$
Modelo	9310.67	14	665.05	11.07	0.0358
$X_1 - \text{pH}$	1840.42	1	1840.42	30.63	0.0116
$X_2 - [\text{Pb}^{2+}]_0$	79.88	1	79.88	1.33	0.3324
$X_3 - \text{masa ads}$	422.76	1	422.76	7.04	0.0768
$X_4 - T$	25.92	1	25.92	0.43	0.5582
$X_1X_2$	27.46	1	27.46	0.46	0.5475
$X_1X_3$	141.62	1	141.62	2.36	0.2223
$X_1X_4$	1.35	1	1.35	0.022	0.8905
$X_2X_3$	311.75	1	311.75	5.19	0.1072
$X_2X_4$	217.25	1	217.25	3.62	0.1534
$X_3X_4$	119.97	1	119.97	2.00	0.2525
$X_1^2$	2813.60	1	2813.60	46.82	0.0064
$X_2^2$	380.96	1	380.96	6.34	0.0863
$X_3^2$	70.25	1	70.25	1.17	0.3587
$X_4^2$	181.32	1	181.32	3.02	0.1808
Residual	180.28	3	60.09		
Falta de ajuste	180.28	2	90.14		
Error puro	0.000	1	0.000		
Correlación total	9490.95	17			

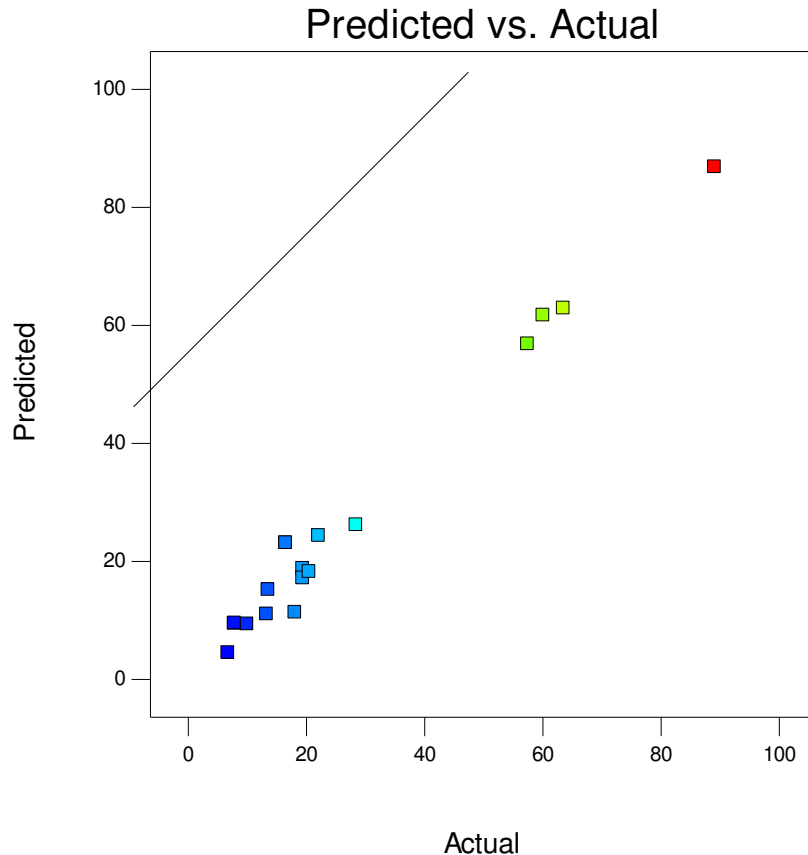
De acuerdo al ANOVA, si el valor de  $p$  del modelo es menor a 0.0500 que en este caso resultó ser de 0.0358, es indicativo que la hipótesis nula se

rechaza y se dice que la variable es significativa. El valor  $F$  del modelo (11.07) y la elevada suma de cuadrados (9310.67) implican que el modelo es significativo y que la relación entre la respuesta y las variables independientes se pueden explicar apropiadamente. Sólo hay una posibilidad del 3.58% de que un valor de  $F$  tan grande podría ocurrir debido al ruido. En este caso las variables  $X_1$ ,  $X_3$ ,  $X_1^2$  y  $X_2^2$  son términos del modelo significativo presentando mayor significancia el término cuadrático del pH ( $p = 0.0064$ ,  $SC = 2813.60$  y  $F = 46.82$ ) seguido del término lineal de pH ( $p = 0.0116$ ,  $SC = 1,840.42$  y  $F = 30.63$ ) en la remoción de Pb(II) y con un efecto comparativamente menor los términos individuales lineal de masa de adsorbente ( $p = 0.0768$ ,  $SC = 422.76$  y  $F = 7.04$ ) y cuadrático de  $[Pb^{2+}]_0$  ( $p = 0.0863$ ,  $SC = 380.96$  y  $F = 6.34$ ). Para el caso de las otras variables individuales, combinadas y cuadráticas no son significativas ya que el valor de  $p$  no está por encima de 0.1000.

En la Figura 50 se muestra la relación entre los valores actuales y predichos de la remoción de Pb(II) mostrados en la Tabla 23. Los datos actuales son la medida original de la concentración de Pb(II) en solución que fue calculada a partir de la ec. (7):

% remoción de Pb(II)

$$= \frac{\text{Concentración inicial de Pb(II)} - \text{concentración final de Pb(II)}}{\text{Concentración inicial de Pb(II)}} \quad \text{ecuación 7}$$

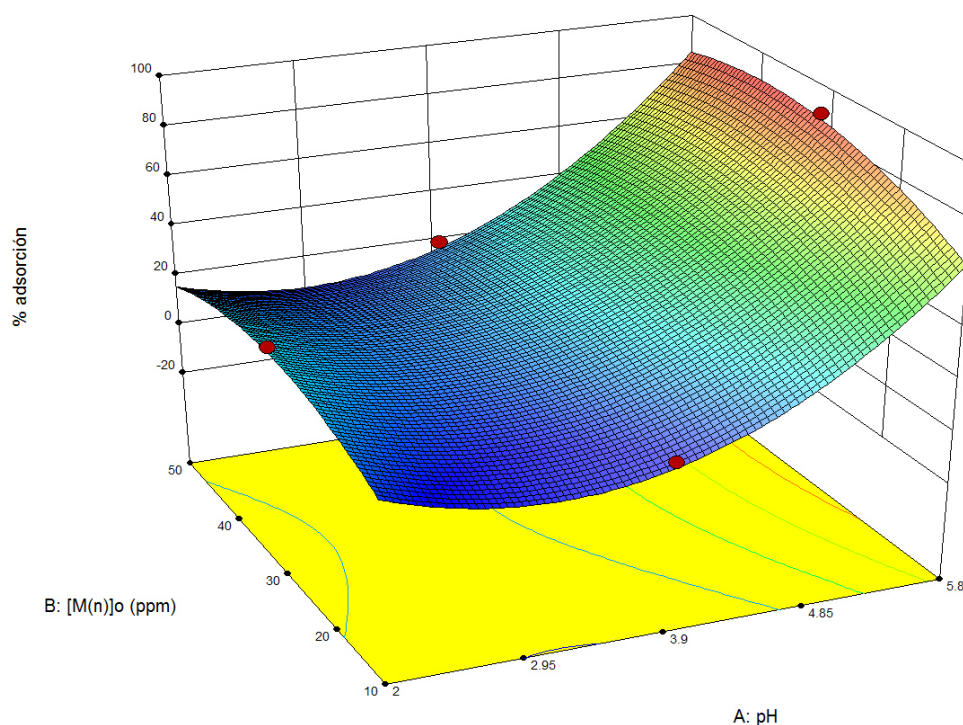


**Figura 50.** Curva de respuesta de remoción de Pb(II) actual y predicha.

Por otro lado, los valores predichos fueron calculados a partir de la ec. (6). Se obtuvo un valor alto de coeficiente de correlación de 0.9810 entre las respuestas experimental y predicha. Esto podría ser debido a la cobertura de la amplia gama de variables de proceso en un número limitado de experimentos y/o contribución de los términos significativos de la Tabla 23.

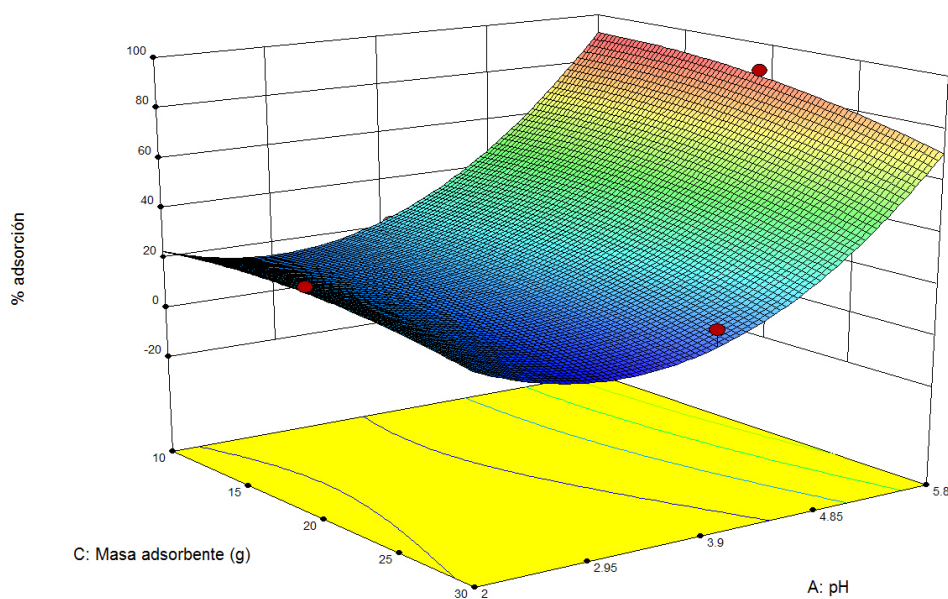
La remoción de Pb(II) se analizó mediante la misma metodología, para el efecto del pH (Figura 51), se observa comportamiento similar al que presentó el Cu(II), esto debido a la atracción electrostática entre el adsorbente y el adsorbato, ya que a valores de pH mayores al punto de carga cero, el polímero

se encuentra cargado negativamente, lo que favorece las interacciones electrostáticas entre éste y los iones metálicos cargados positivamente.



**Figura 51.** Superficie de respuesta de  $[M^{n+}]_0$  vs pH para Pb(II).

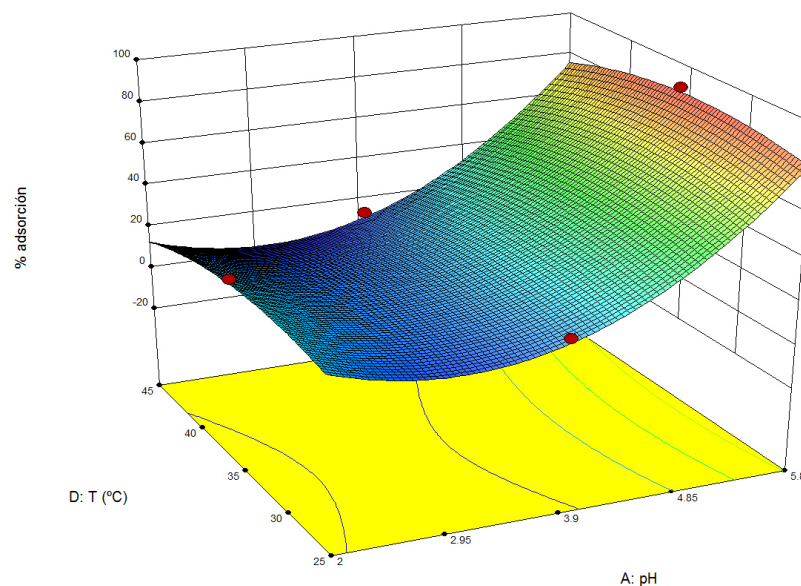
La concentración inicial de Pb(II), muestra un comportamiento distinto al que presentó el Cu(II), para este caso la concentración inicial en nivel bajo (10 mg/L) arroja como resultado porcentajes de adsorción menores en comparación con niveles mayores, debido a que no están totalmente ocupados los sitios activos de adsorbente (Figura 52).



**Figura 52.** Superficie de respuesta de masa de adsorbente vs pH para Pb(II).

La temperatura ejerce efecto significativo sobre la adsorción de Pb(II) tal como se aprecia en la Figura 53, los mejores resultados se obtuvieron a temperaturas medias. A temperaturas bajas la movilidad de los iones es baja, por lo que existe un menor número de colisiones entre los iones metálicos y los sitios activos.

Por otro lado, a temperaturas elevadas se observa que el porcentaje de remoción disminuye como consecuencia de que probablemente los iones poseen energía cinética muy elevada que impide que el contacto por fuerzas electrostáticas entre el adsorbente y adsorbato sea menor.



**Figura 53.** Superficie de respuesta de T vs pH para Pb(II).

Los parámetros óptimos para la adsorción de cada uno de los iones metálicos fueron obtenidos mediante el software Design Expert 9, dichos valores se resumen en la Tabla 25.

**Tabla 25.** Condiciones óptimas de adsorción de Cu(II) y Pb(II) utilizando PSd-*f*-AAM.

Parámetro	Cu(II)	Pb(II)
T, °C	45	38
$[M^{n+}]_0$ , mg/L	50	40
pH	5.5	5.5
Masa de adsorbente, mg	30	11
Deseabilidad	76	96
% teórico de adsorción	76	93
% experimental de adsorción	73	91

Los modelos matemáticos arrojados por el software fueron validados bajo las condiciones óptimas de adsorción y no se encontró diferencia significativa entre los valores experimentales y los predichos matemáticamente, por lo que es posible afirmar que dichos modelos describen adecuadamente los fenómenos de adsorción de ambos iones metálicos.

De acuerdo a los resultados, se sugiere que el PSd-*g*-AAM presenta mayor afinidad hacia el Pb(II), esto es atribuible a que la relación masa/carga para el Pb(II) es mayor que para el Cu(II), por lo que este será adsorbido de manera más eficiente debido a que al incrementarse la relación masa/carga favorece la interacción entre el ion metálico y los pares de electrones libres del adsorbente. Estas interacciones se describirán con mayor detalle mediante el estudio de adsorción en el equilibrio.

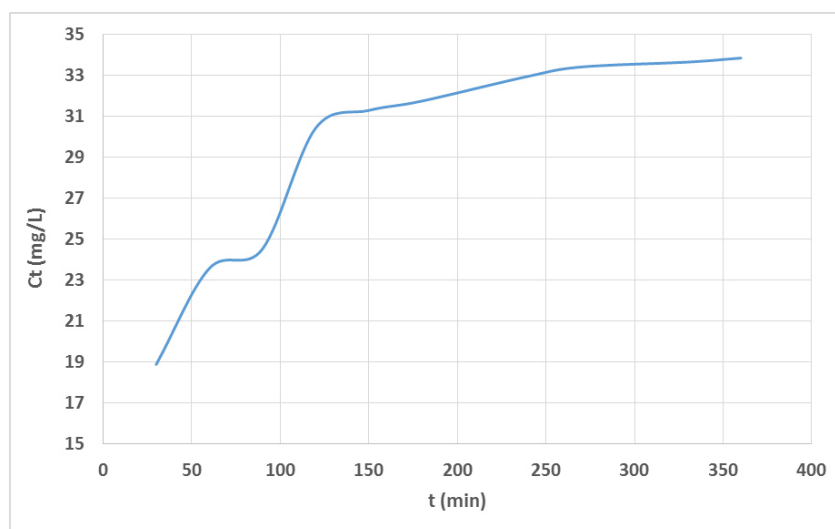
## **5.6 Equilibrio de adsorción**

Debido a que los mayores porcentajes de adsorción fueron obtenidos para el Pb(II), se seleccionó este ion metálico para llevar a cabo los estudios del efecto del tiempo de contacto y la determinación de la capacidad máxima de adsorción que presenta el PSd-*f*-AAM.



### 5.6.1 Cinética de adsorción de Pb(II) por PSd-f-AAm

En la Figura 54 el gráfico de concentración vs tiempo de contacto muestra que el sistema alcanza el equilibrio a los 240 minutos, la capacidad adsorción bajo estas condiciones es de 33.4 mg/g. Dicho parámetro se fijó para llevar a cabo las isotermas de adsorción.



**Figura 54.** Efecto del tiempo en la adsorción de Pb(II).

La gráfica muestra que el proceso de adsorción se lleva a cabo por etapas, siendo más rápido el incremento hasta los 150 minutos y a partir de este tiempo comienza a disminuir la velocidad de adsorción, esto es debido a la disminución de los sitios activos disponibles en el material.

Con la finalidad de describir adecuadamente el proceso de adsorción, los datos experimentales obtenidos fueron analizados bajo los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden, así como el modelo de difusión intrapartícula.

### 5.6.2 Modelo de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden corresponde a procesos de adsorción regidos por la relación entre la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y el retenido en un tiempo determinado. Este modelo es descrito mediante la ec. (8) de Lagergren [50] en su forma lineal:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{ecuación 8}$$

Donde

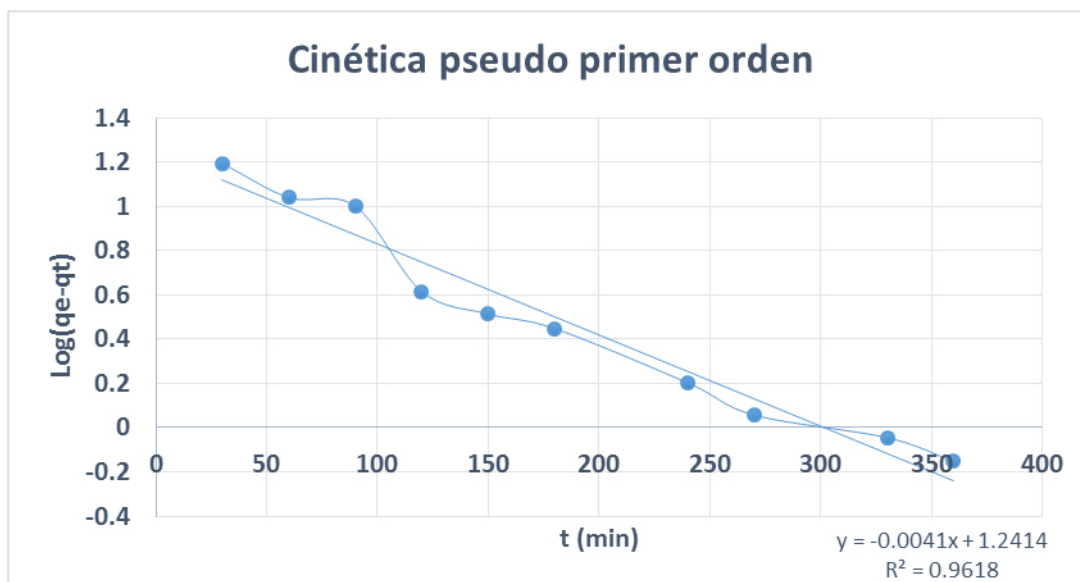
$Q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio, mg/g

$Q_t$  = Capacidad de adsorción a un tiempo determinado, mg/g

$k_1$  = Constante de pseudo primer orden,  $\text{min}^{-1}$

$t$  = Tiempo, min

La gráfica presente en la Figura 55 muestra los resultados obtenidos al adaptar los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden; donde se aprecia que este modelo describe adecuadamente el 96% de los datos experimentales, esto de acuerdo al coeficiente de regresión lineal obtenido.



**Figura 55.** Gráfica para el modelo cinético de pseudo primer orden.

Los procesos descritos mediante este modelo presentan interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, además el fenómeno que rige el proceso es la fisisorción el cual consiste en la interacción superficial del adsorbente con los iones metálicos mediante fuerzas débiles tales como enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals [50]. En la Tabla 26 se muestran los resultados obtenidos a partir de la ec. (8).

**Tabla 26.** Parámetros cinéticos de pseudo primer orden.

$Q_e$ experimental, mg/g	$Q_e$ modelo, mg/g	k, $\text{min}^{-1}$	$R^2$
33.64	17.43	$9.44 \times 10^{-03}$	0.9618

Sin embargo, dicha correlación de 0.9618 se desvió del modelo cinético de pseudo primer orden y puede no ser suficiente para explicar el mecanismo

de adsorción de Pb(II) en el PSd-*f*-AAM. Este modelo funciona sólo en la región donde el proceso de adsorción se produce de manera muy rápida [51-55].

### 5.6.3 Modelo de pseudo segundo orden

Los datos experimentales fueron ajustados a este modelo en su forma linealizada mediante la ec. (9) [50]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{ecuación 9}$$

Donde:

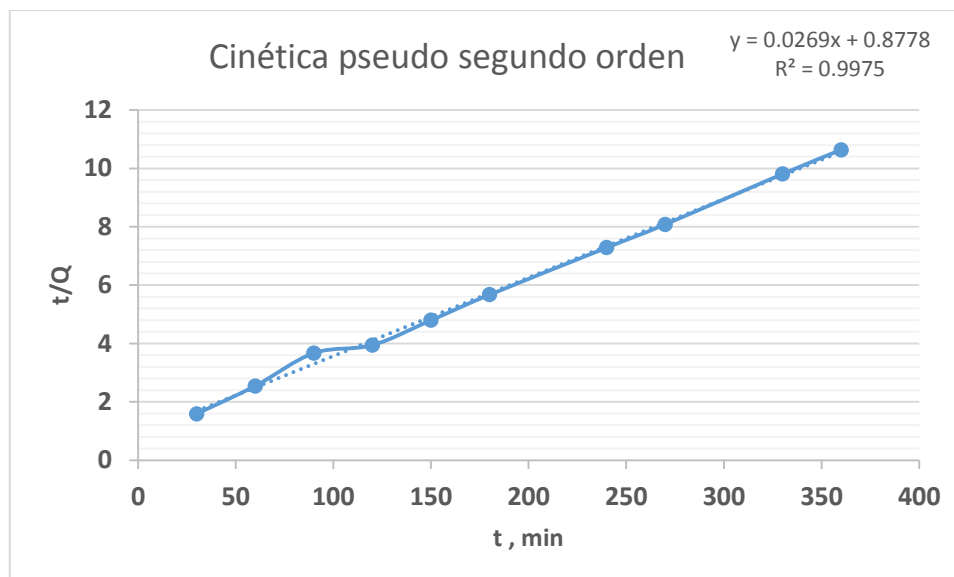
$Q_t$  = Capacidad de adsorción a un tiempo determinado, mg/g

$k_2$  = Constante de pseudo segundo orden, g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>

$Q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio, mg/g

$t$  = Tiempo, min

La gráfica que se presenta en la Figura 56 muestra que el modelo cinético de pseudo segundo orden se ajusta a los datos experimentales, esto de acuerdo al coeficiente de correlación obtenido en la representación lineal.



**Figura 56.** Gráfica para el modelo cinético de pseudo segundo orden.

Este modelo asume que la tasa de ocupación de sitios activos de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados. Dicha tasa está relacionada con la concentración de los sitios activos en la superficie del adsorbente [51-55]. Además, la etapa de control de velocidad puede ser por quimisorción que involucra fuerzas de valencia a través de intercambio o compartimiento de electrones entre el adsorbente y adsorbato. En la Tabla 27 se muestran los resultados obtenidos a partir de la ec. (9).

**Tabla 27.** Parámetros cinéticos de pseudo segundo orden.

$Q_e$ experimental, mg/g	$Q_e$ modelo, mg/g	$k$ , $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$	$R^2$
33.64	37.17	$8.24 \times 10^{-04}$	0.9975

La bondad de ajuste es evaluado por los valores de los coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo. El modelo de pseudo segundo orden

presenta un mejor ajuste al obtener una  $R^2$  de 0.9975 en comparación al coeficiente de correlación del modelo de pseudo primer orden de 0.9618. Como resultado de ello, el modelo de pseudo segundo orden fue más representativo para la simulación de los datos cinéticos que el modelo de pseudo primer orden.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se especula que tanto quimisorción como fisisorción tienen lugar en la superficie del adsorbente, debido a la heterogeneidad del mismo.

#### 5.6.4 Modelo de difusión intrapartícula

El modelo de difusión intrapartícula permite conocer el mecanismo como se lleva a cabo el proceso de adsorción, por lo que los datos experimentales se ajustaron a dicho modelo mediante la ec. (10) de Weber y Morris [50]:

$$Q_t = k_{pi}t^{1/2} + B \quad \text{ecuación 10}$$

Donde

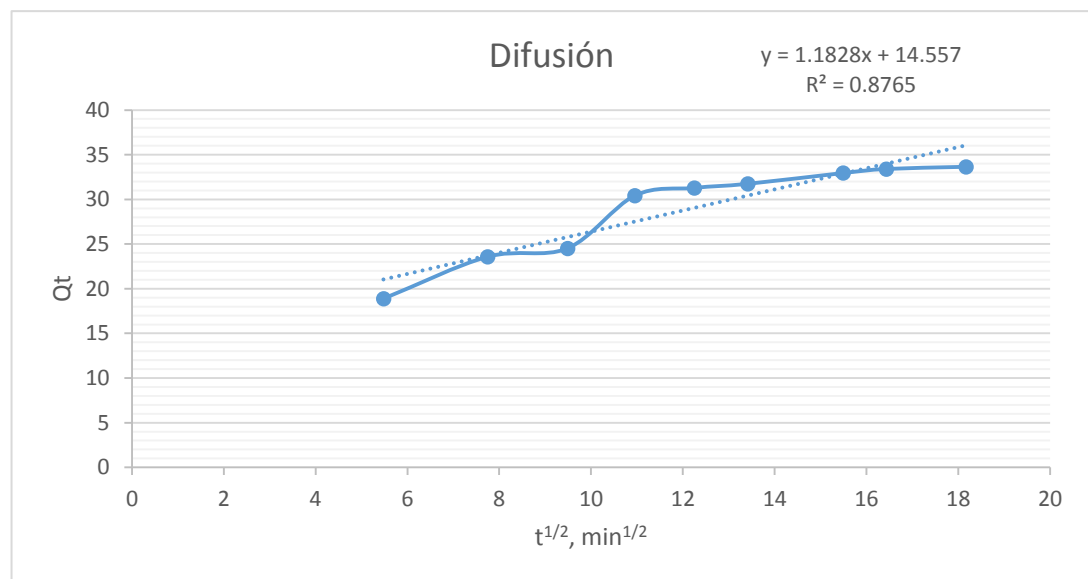
$Q_t$  = Capacidad a un tiempo de terminado, mg/g

$K_{pi}$  = Constante de difusión intrapartícula,  $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$

$t$  = Tiempo,  $\text{min}^{1/2}$

$B$  = Espesor de la capa adsorbato/adsorbente, mg/g

La gráfica que se muestra en la Figura 57, evidencia que el proceso se lleva a cabo en tres etapas, la primera corresponde al proceso de difusión del soluto hasta la superficie del adsorbente, la segunda es regida por el proceso de difusión hacia el interior del mismo y es regida por el fenómeno de transferencia de masa, y la tercera etapa corresponde a la adsorción del adsorbato en los sitios activos del polímero.



**Figura 57.** Gráfica para el modelo cinético de difusión intrapartícula.

Se determinaron los parámetros involucrados en cada una de las etapas del proceso, los resultados se resumen en la Tabla 28 donde se observa que la etapa que se lleva a cabo con mayor velocidad corresponde a la difusión hacia el interior del adsorbente, esto es debido a que la presencia de poros en la superficie favorece la difusión del analito hacia los sitios activos del adsorbente, lo cual incrementa la velocidad de dicho proceso, la menor velocidad

corresponde a la etapa de adsorción en los sitios activos, esto es debido a que la concentración de soluto en el medio comienza a disminuir hasta alcanzar el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente.

**Tabla 28.** Parámetros del modelo de difusión intrapartícula.

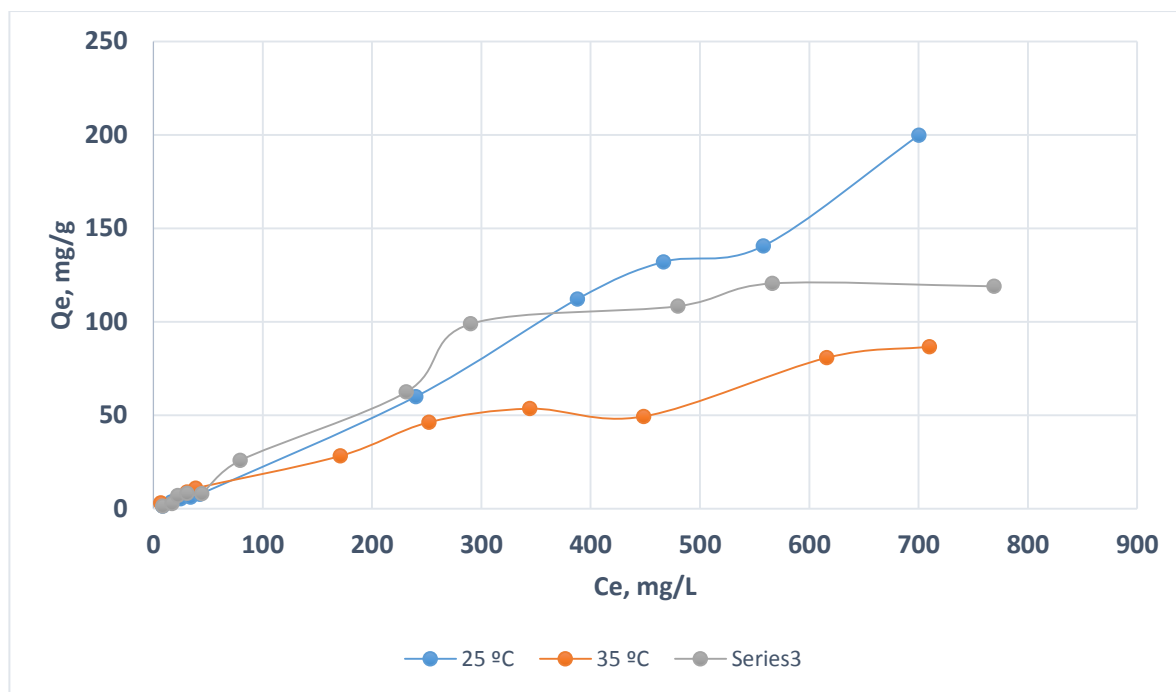
<b>Metal</b>	<b>Difusión exterior</b>		<b>Difusión interior</b>		<b>Adsorción</b>	
$[\text{Cu}^{2+}]_0$ , mg/L	$K_{p1}$ , $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	$B$ , mg/g	$K_{p2}$ , $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	$B$ , mg/g	$K_{p3}$ , $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	$B$ , mg/g
40	1.43	11.4	2.48	1.67	0.410	26.4

La presencia de poros favorece en gran medida la difusión hacia el interior del polímero, lo cual disminuye el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente.



### 5.6.5 Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción a 25, 35 y 45°C, las cuales se ilustran en la Figura 58, en las cuales se aprecia que la capacidad de adsorción se ve favorecida con el incremento de la concentración.



**Figura 58.** Isotermas de adsorción de Pb(II).

Las isotermas a 35 y 45 °C presentan forma sigmoideal, por lo que pertenecen a la clase S y subgrupo 4 de acuerdo a la clasificación de isotermas por Walter y Weber [56]. El agrupamiento dentro de esta categoría corresponde a procesos donde se presentan fuerzas de atracción débiles entre el adsorbente y el adsorbato, además de la existencia de afinidad entre el adsorbente y el solvente, por lo que puede presentarse competencia entre éste y el soluto por ocupar los sitios activos del polímero.

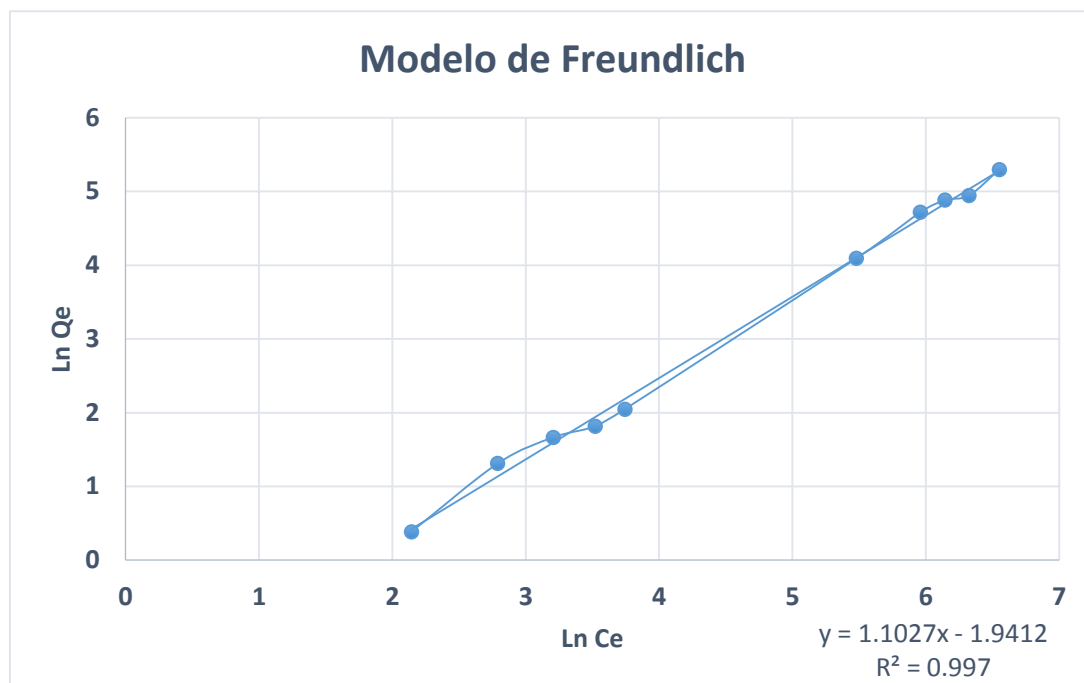
Esta clasificación sugiere que la adsorción se lleva a cabo mediante la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del polímero, en el gráfico se observa una meseta en la cual la formación de una monocapa alcanza el punto de saturación y posteriormente el incremento en la pendiente indica la formación de multicapas en el adsorbente.

En cuanto a la isoterma de 25 °C, ésta pertenece a la clase S y subgrupo 3 de acuerdo a Walter y Weber [56], clase a la que pertenecen las isotermas de adsorción de 35 y 45 °C en la que las interacciones que se presentan entre adsorbato/adsorbente son débiles con la diferencia de presentar la primera monocapa completa y la segunda monocapa comienza a desarrollarse, sin embargo no se completa (subgrupo 3).

#### **5.6.6 Modelos de Freundlich y Langmuir**

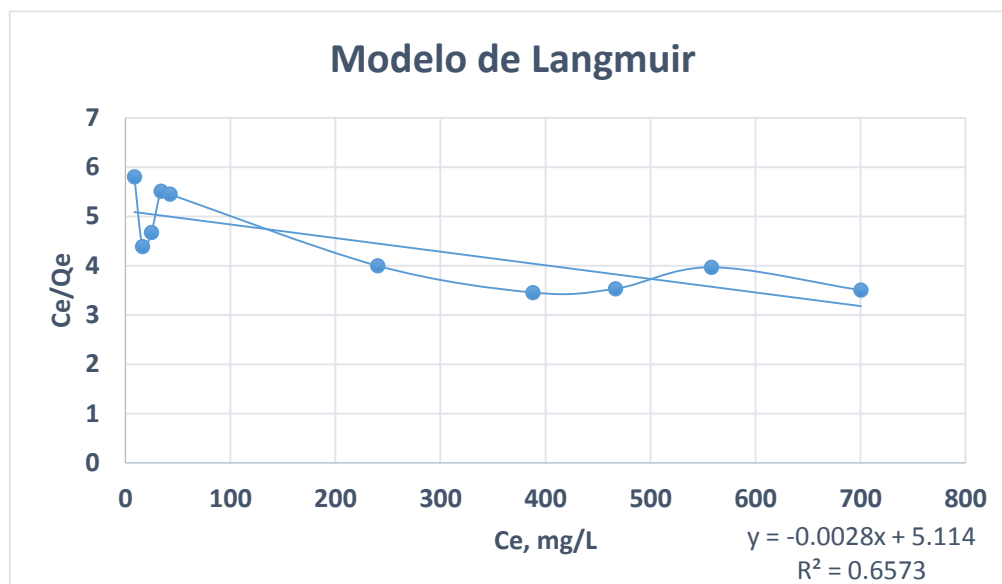
Con la finalidad de describir más ampliamente el proceso de adsorción, los datos experimentales fueron ajustados a dos distintos modelos matemáticos: el modelo de Freundlich y el de Langmuir linealizados [50].

El gráfico en la Figura 59 presenta el ajuste al modelo de Freundlich en el cual se observa que describe adecuadamente el 99% de los datos, esto confirma lo indicado por la clasificación de las isotermas dentro del tipo S, ya que el modelo de Freundlich corresponde a procesos en los que se involucra la formación de multicapas de adsorbato.



**Figura 59.** Isoterma de Freundlich para la adsorción de Pb(II) a pH 5.5 y 25°C.

En cuanto al modelo de Langmuir, la gráfica se presenta en la Figura 60, donde se observa que no describe adecuadamente el proceso de adsorción, por lo que se asume que el proceso no se lleva a cabo mediante la formación de una sola capa de iones en la superficie del polímero.



**Figura 60.** Isotherma de Langmuir para la adsorción de Pb(II) a pH 5.5 y 25°C.

Se calcularon los distintos parámetros implicados para cada uno de los modelos matemáticos, con la finalidad de conocer cuál de los dos es el más adecuado para la descripción del fenómeno, las ecuaciones 11 (Langmuir) y 12 (Freundlich) [50] se muestran a continuación para determinar los parámetros y los resultados de los modelos se resumen en la Tabla 29.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} \quad \text{ecuación 11}$$

Donde:

$C_e$  = Concentración en el equilibrio, mg/L

$Q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio, mg/g

$Q_{m\acute{a}x}$  = Capacidad máxima de adsorción, mg/g

$K_L$  = Constante de proporcionalidad, L/mg

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{ecuación 12}$$

Donde:

$Q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio, mg/g

$K_F$  = Constante de afinidad, (mg/g)/(mg/L)<sup>1/n</sup>

$n$  = Parámetro de afinidad

$C_e$  = Concentración en el equilibrio, mg/L

**Tabla 29.** Parámetros de equilibrio de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Modelo	Parámetro	Valores
Langmuir	$K_L$	0.00144
	$Q_{\text{máx}}, \text{mg/g}$	-357
	$R^2$	0.657
Freundlich	$K_F$	0.143
	$N$	1.1027
	$R^2$	0.997

De acuerdo a los resultados obtenidos, se estableció que el modelo de Freundlich describe adecuadamente la adsorción que se lleva a cabo entre el Pb(II) y el PSd-*f*-AAM, lo cual indica que el proceso es heterogéneo debido a la naturaleza del adsorbente, además el valor del parámetro de afinidad menor a 1 sugiere que existen interacciones débiles de naturaleza electrostática entre los

iones metálicos cargados positivamente y los grupos funcionales que presenta la superficie polimérica, los cuales se encuentran cargados negativamente.

#### 5.6.7 Determinación de la capacidad máxima de adsorción

Se determinó la capacidad máxima de adsorción de Pb(II) por el método de contactos consecutivos. Los resultados de los contactos consecutivos se presentan en la Tabla 30.

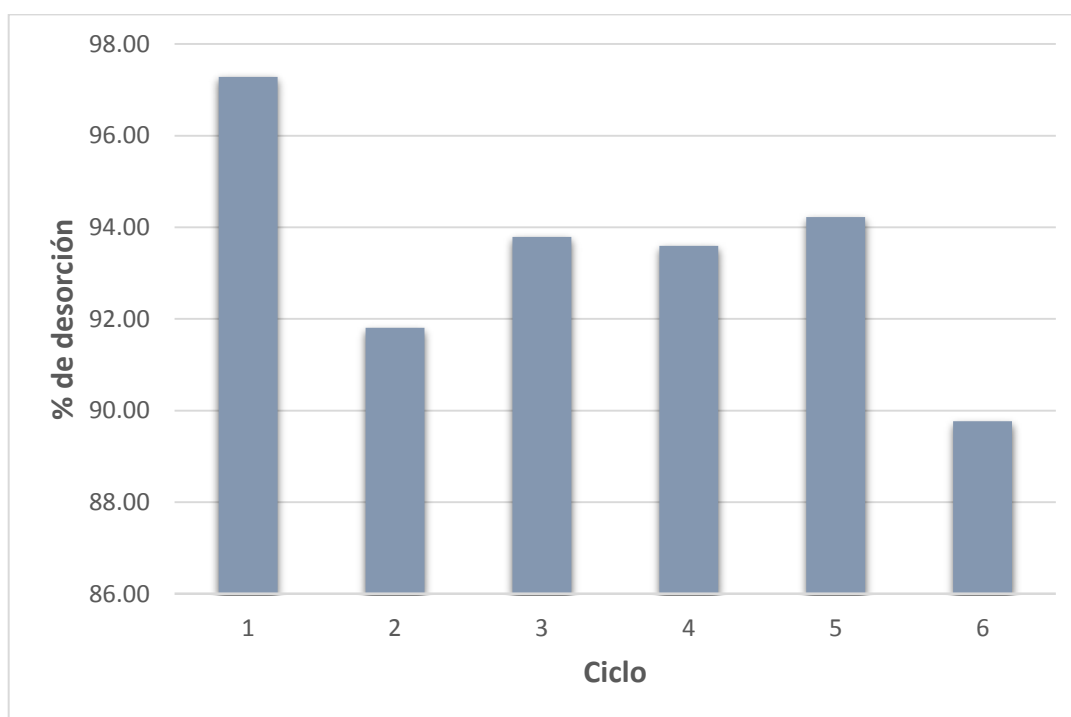
**Tabla 30.** Capacidad máxima de adsorción de Pb(II) por contactos consecutivos.

Contacto	Q, mg/g
1	21.90
2	31.70
3	51.80
4	63.90
5	80.50
6	92.70
7	101.9
8	112.6
9	119.4
10	123.4
11	125.7

La capacidad máxima de adsorción fue de 125.7 mg/g y se realizaron 3 contactos posteriores al contacto número 11 y la capacidad que presentó fue despreciable por lo que la prueba se fijó a los 11 contactos consecutivos.

#### 5.6.8 Ciclos de carga-descarga

Se evaluó la capacidad de regeneración del adsorbente, así como la recuperación del ion metálico mediante ciclos de carga-descarga, los resultados de porcentaje de desorción se muestran en la Figura 61.



**Figura 61.** Regeneración de PSd-*f*-AAM frente a ciclos de carga-descarga.

Se lograron porcentajes de recuperación de ion metálico de entre el 89-97%, observándose una disminución gradual del porcentaje de desorción conforme se incrementó el número de ciclos de carga-descarga. Este análisis indica que el material puede ser reutilizado como adsorbente para el tratamiento de efluentes que contengan este tipo de contaminantes, ya que es factible su reutilización durante al menos 6 ciclos de carga y descarga sin que se vea modificada en gran medida la capacidad de adsorción de iones metálicos que presenta el polímero.

#### 5.6.9 Capacidad de adsorción en un sistema multicomponente de metales

Se evaluó el potencial del material como adsorbente en un sistema multicomponente de metales. Los resultados se muestran en la Tabla 31.

**Tabla 31.** Capacidad de adsorción en un sistema multicomponente de metales.

<b>Metal</b>	<b>Q, mg/g</b>
Pb(II)	33.6
Cu(II)	2.00
Cd(II)	5.60
Ni(II)	1.00
Zn(II)	4.40

Como se observa en la Tabla 31, se presenta un proceso competitivo entre los iones metálicos y la superficie del material polimérico, sin embargo, es



complicado identificar dicho proceso en un sistema tan complejo. Se ha reportado en literatura [57] que en cuanto mayor sea la masa atómica, electronegatividad y tamaño iónico, mayor será la afinidad de sorción como se observa para el caso del plomo. Además, el comportamiento podría explicarse debido a la limitación del sitio activo y la superposición sobre la superficie del adsorbente.

#### 5.6.10 Capacidades de adsorción en literatura

En la Tabla 32 se muestra la comparación de las capacidades de adsorción de Pb(II) del PS, el PSd y el PSd-f-AAm contra materiales modificados con PS como soporte reportados en artículos indexados en los últimos años.

**Tabla 32.** Capacidades de adsorción de Pb(II) con materiales a base de PS.

Adsorbente	$m_{ads}$ , mg	$[Pb^{2+}]_o$ , mg/L	$t_{contacto}$ , h	Q, mg/g
PS	11.0	100	24.0	3.20
PSd	11.0	100	24.0	0.820
<b>PSd-f-AAm</b>	<b>11.0</b>	<b>100</b>	<b>4.20</b>	<b>125.7*</b>
PS-f-SO <sub>3</sub> <sup>[35]</sup>	250	80.0	2.00	6.80*
PS-f-ácido salicilhidroxámico <sup>[58]</sup>	50.0	60.0	12.0	34.0*
PS-f-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -carbón activado <sup>[59]</sup>	50.0	50.0	24.0	22.5*
PS-f-trietilentetraamina <sup>[60]</sup>	30.0	330	22.0	147.0*

\*Q<sub>máx</sub>

Se observa en la Tabla 32 que el PSd-*f*-AAM obtenido presenta mayor capacidad de adsorción de Pb(II) frente al PS y PSd que se utilizaron en este proyecto de tesis y está por encima del PS sulfonado (6.80 mg/g), PS funcionalizado con ác. salicilhidroxámico (34.0 mg/g) y una mezcla física de PS con alúmina y carbón activado (22.5 mg/g), y presenta una capacidad comparable con PS funcionalizado con trietilentetraamina (147 mg/g) con una diferencia de 21.3 mg/g. La principal ventaja que presenta el material presentado en esta investigación es que el tiempo en el que se establece el equilibrio es menor frente a los materiales mencionados además de requerir una menor cantidad de adsorbente.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 6.1 Conclusiones

Se degradó termocatalíticamente poliestireno utilizando zeolita de desecho como catalizador y se logró injertar 12% de acrilamida en su estructura mediante reacción de polimerización de injerto vía radicalica.

Los resultados por cromatografía de permeación en gel muestran que a un tiempo de degradación de 3 h la masa molecular disminuye corroborando la degradación del poliestireno, a diferencia de la degradación del mismo en 5 h debido a la recombinación radicalica.

El espectro de infrarrojo del PSd-*f*-AAM presenta las señales características de la acrilamida lo que sugiere la presencia de la misma en su estructura.

Los análisis térmicos de TGA y DSC indican que se llevaron a cabo modificaciones estructurales en las cadenas poliméricas.

Las micrografías de SEM dan indicios de que se llevó a cabo la degradación y modificación del poliestireno originando cambios morfológicos en la superficie del polímero.

El adsorbente presentar menor afinidad hacia el Cu(II) debido a que la relación masa/carga de este ion metálico es menor a la presentada por el Pb(II).

La cinética de adsorción se describe mediante el modelo de pseudo segundo orden y la etapa más rápida de la velocidad de reacción es la difusión hacia el interior de acuerdo al modelo de difusión intrapartícula.

El proceso de adsorción se rige por el fenómeno de formación de multicapas en la superficie del adsorbente descrito adecuadamente mediante el modelo de Freundlich.

El PSd-*f*-AAM presenta mayor capacidad de adsorción para Pb(II) que el PSd y PS.

## **6.2 Recomendaciones**

En cuanto a la degradación termocatalítica del PS, se recomienda dar seguimiento al proceso de degradación mediante un equipo acoplado de Pirólisis–GC–MS y poder determinar qué especies intermediarias y finales se están formando para sugerir una ruta de degradación.

Determinar el área específica aplicando la metodología de Número de Yodo de la norma ASTM D4607–94.

Evaluar los sitios ácidos y básicos utilizando el método de Boehm.

## REFERENCIAS

1. Filip M., Pop A., Perhaita I., Moldovan M., Trusca R. (2013). Investigation of thermal and catalytic degradation of polystyrene waste into styrene monomer over natural volcanic tuff and Florisil catalysts. *Cent. Eur. J. Chem.* 11, 725 – 35.
2. Shah J., Jan M., Adnan (2014). Catalytic activity of metal impregnated catalysts for degradation of waste polystyrene. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3604 – 11.
3. Gutiérrez D. (2006). Sistema de inyección con colada caliente aplicado en la industria del plástico como herramienta de competitividad. (Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Hidalgo). Recuperado el 27 de Septiembre de 2014 del sitio web de la Universidad Autónoma de Hidalgo: <<http://www.uaeh.edu.mx/docencia/Tesis/icbi/licenciatura/documentos/Sistema%20de%20inyeccion%20con%20colada%20caliente.pdf>>
4. Conde M. (2012) Presente futuro de la industria del plástico en México: Recuperado el 17 de octubre de 2014 del sitio web de Petróleos Mexicanos: <<http://www.ptq.pemex.gob.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/03%20Mercado%20pl%C3%A1sticos%202012.pdf>>
5. Adnan, Shah J., Jan M. (2014). Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrol.* Article in Press.
6. Gutiérrez C., García M., Gracia I., de Lucas A., Rodríguez J. (2013). The selective dissolution technique as initial step for polystyrene recycling. *Waste Biomass Valor.* 4, 29 – 36.
7. Mo Y., Zhao L., Chen C., Tan G., Wang J. (2013). Comparative pyrolysis upcycling of polystyrene waste: thermodynamics, kinetics, and product evolution profile. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111, 781 – 8.

8. Shah J., Jan M., Adnan (2014). Conversion of waste polystyrene through catalytic degradation into valuable products. *J. Chem. Eng.* 31, 1389 – 98.
9. Lee S., Yoon J., Kim J., Park D. (2001). Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polym. Degrad. Stabil.* 74, 297 – 305.
10. Ding F., Xiong L., Luo C., Zhang H., Chen X. (2012). Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixture to value added products. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 94, 83 – 90.
11. Snegirev A., Talalov V., Stepanov V., Harris J. (2012). Formal kinetics of polystyrene pyrolysis in non-oxidizing atmosphere. *Thermochim. Acta.* 548, 17 – 26.
12. Adnan, Shah J., Jan M. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* Article in Press.
13. Ouerghui A., Elamari H., Ghammouri S., Slimi R., Meganem F., Girard C. (2014). Polystyrene-supported triazoles for metal ions extractions: Synthesis and evaluation. *React. Funct. Polym.* 74, 37 – 45.
14. Gao B., Zhang J., Guo J. (2010). Synthesis of salicylic acid-polystyrene type chelate resin with a new route. *J. Polym Res.* 17, 301 – 8.
15. Zalakain I., Politakos N., Ramos J., Saralegi A., Etxeberria H., Mondragon I., Corcuera M., Eceiza A. (2013). Chemical and morphological characterization of sulfonated polystyrene brushes in different environments. *Eur. Polym. J.* 49, 2120 – 7.
16. Groover M. (1997). Fundamentals of modern manufacturing. 1st ed. Prentice hall. USA.
17. Morton D. (2012). Procesamiento de plásticos. 1ra edición. Limusa, México.
18. Jones R., Kahovec J., Stepto R., Wilks E. (2008). Compendium of polymer terminology and nomenclature. 1st ed. RSC Publishing. England.
19. Jiao L., Sun J. (2014). A thermal degradation study of insulation materials extruded polystyrene. *Procedia Eng.* 71, 622 – 8.

20. Ahmed J., Zyad Q., Abdullah H., Ali M., Dhafir H. (2011). Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper(II) ions from water. *Carb. Pol.* 83, 495 – 500.
21. Faravelli T., Pinciroli M., Pisano F., Bozzano G., Dente M., Ranzi E. (2001). Thermal degradation of polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 60, 103 – 121.
22. Bellusi G. Internatinoal zeolite asociatino. Clinoptilolite [en línea]. 2013 [fecha de consulta: 24 de septiembreb de 2015]. Disponible en: <http://www.izaonline.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>>
23. Marcilla A., Gómez A., Valdéz F. (2006). Catalytic cracking of low-density polyethylene over H-Beta and HZSM-5 zeolites: Influence of the external Surface. Kinetic model. *Polim. Degrad. Stabil.* 92, 197 – 204.
24. Antonakou E., Kalogiannis K., Stefanidis S., Karakoulia S., Triantafyllidis K., Lappas A., Achilias D. (2014). Catalytic and thermal pyrolysis of polycarbonate in a fixed-bed reactor: The effect of catalysts on products yields and composition. *Polim. Degrad. Stabil.* 110, 482 – 491.
25. Yuzay I., Auras R., Soto R., Selke S. (2010). Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites. *Polim. Degrad. Stabil.* 95, 1769 – 77.
26. Marczewski M., Kaminska E., Marczewska H., Godek M., Rokicki G., Sokolowski J. (2013). Catalytic decomposition of polystyrene. The role of acid and basic active centers. *Appl. Catal. B.* 129, 236 – 46.
27. Jones R., Kahovec J., Stepto R., Wilks E. (2008). Compendium of polymer terminology and nomenclature. 1st ed. RSC Publishing. England.
28. Enviromnetal Protectino Agency (2000). Estándares del reglamento nacional primario de agua potable. Documento EPA 815-F-00-007. USA.
29. Environmental Protection Agency (2006). Reisdential lead hazard standards-TSCA section 403: office of pollution prevention and toxics. USA.
30. Das S. (2014). Microbial biodegradation and bioremediation (1st edition). Elsevier insights. USA

31. Ohja D., Vinu R. (2015). Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 113, 349 – 59.
32. Shah J., Jan M., Adnan (2015). Tertiary recycling of waste polystyrene using magnesium impregnated catalysts into valuable products. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 114, 163 – 71.
33. Francis R., Baby D., Gnanou Y. (2015). Synthesis and self-assembly of chitosan-g-polystyrene copolymer: A new route for the preparation of heavy metal nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 438, 110 – 5.
34. Davarpanah M., Ahmadpour A., Rohani T., Dabir H. (2015). Synthesis and application of diethanolamine-functionalized polystyrene as a new sorbent for removal of p-toluenesulfonic acid from aqueous solutions. *J. Ind. Eng. Chem.* 30, 281 – 8.
35. Ruziwa D., Chaukura N., Gwnzi W., Pumure I. (2015). Removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solution using sulfonated waste polystyrene. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 2528 – 37.
36. Yang H., Yang P., Liu X., Wang Y. (2016). Space-confined synthesis of zeolite Beta microspheres via stean-assisted crystallization. *Chem. Eng. J.* 299, 112 – 9.
37. Jian Z., Teng J., Ren L., Wang Y., Liu Z., Liu W., Yang W., Xi Z. (2016). Full-crystalline hierarchical monolithic ZSM-5 zeolites as superiorly active and long-lived practical catalysts in methanol-to-hydrocarbons reaction. *J. Catal.* 340, 166 – 76.
38. Lee N., Khalid H., Lee H. (2016). Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment. *Micropor. Mesopor. Mat.* 229, 22 – 30.
39. Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquérol J., Siemieniowska (1984). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57, 603 – 19.



40. García A., Solache M., Olguín M. (2009). Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Micropor. Mesopor. Mat.* 118, 489 – 95.
41. Medina A., Gamero P., Almanza J., Vargas A., Montoya A., Vargas G., Izquierdo M. (2010). Fly ash from a Mexican mineral coal. II. Source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption. *J. Hazard. Mater.* 181, 91 – 104.
42. Ostrooumov M., Cappelletti P., de'Gennaro R. (2012). Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo área, Michoacan, Mexico). *Appl. Clay Sci.* 55, 27 – 35.
43. Huirache R., Rivera E., Pawelec B., Ostroomouc M., Maya R., Rico J. (2014). The use of a natural Mexican zeolites as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. *Catal. Today* 220 – 222, 301 – 9.
44. Fuentes E., Salbidegoitia J., Ayastuy J., Gutiérrez M., González M., González J. (2014). High external surface Pt/zeolite catalysts for improving polystyrene hydrocracking. *Catal. Today* 227, 163 – 70.
45. Fuentes E., Salbidegoitia J., González M., González J. (2016). Mechanism and kinetics in catalytic hydrocracking of polystyrene in solution. *Polym. Degrad. Stabil.* 124, 51 – 9.
46. Cheng J., Pan Y., Yao J., Wang X., Pan F., Jiang J. (2016). Mechanism and kinetics studies on the thermal decomposition of micron Poly (methyl methacrylate) and polystyrene. *J. Loss Prevent. Proc.* 40, 139 – 46.
47. Pandey S., Ramontja J. (2016). Rapid, facile microwave-assisted synthesis of zanthan gum grafted polyaniline for chemical sensor. *Int. J. Biol. Macromolec.* 89, 89 – 98.
48. Litvinov V., Barthel H., Weis J. (2002). Structure of a PDMS layer grafted onto a silica surface studied by means of dsc and solid-state nmr. *Macromolec.*, 35, 4356 – 64.
49. Igberase E., Osifo P. (2015). Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 26, 340 -7.

- 50.Maskin D., Nastasovic A., Milutinovic A., Surucic L., Sandic Z., Hercigonja R., Onjia A. (2012). Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. *J. Hazard. Mater.* 209 – 210, 99 – 110.
- 51.Arami M., Limaee N., Mahmoodi N. (2008). Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chem. Enginer. J.* 139, 2 – 10.
- 52.Ma X., Liu X., Anderson D., Chang P. (2015). Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Food Chem.* 181, 113 – 9.
- 53.Veccino X., Devesa R., Villagrasa S., Cruz J., Moldes A. (2015). Kinetic and morphology study of alginate-vineyard pruning waste biocomposite vs. non modified vineyard pruning waste for dye removal. *J. Environ. Sci.* 38, 158 – 167.
- 54.Inyinbor A., Adekola F., Olatunji G. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Taphia hookerie* fruit epicarp. *Water Resour. Ind.* 15, 14 – 27.
- 55.Largitte L., Pasquier R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead aby an activated carbon. *Chem Eng Res Des.* 109, 495 – 504.
- 56.Walter J., Weber J. (2013). Adsorption processes. En: Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Symposium S2. Hamburgo, Alemania, Butterworth-Heinemann. 375 – 92.
- 57.Inyang H., Onwawoma A., Bae S. (2016). The Evolich equationas a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil Till. Res.* 155, 124 – 32.
- 58.Wang R., Lei C., Wang H., Shi X. (2015). Chelating properties of salicylhydroxamic acid-functionalized polystyrene resins and its applications to effcient removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chem. Res. Chin. Univ.* 1 – 6.

59. Rao R., Ikram S., Ahmad J. (2011). Adsorption of Pb(II) on a composite material prepared from polystyrene-alumina and activated carbon: Kinetic and thermodynamic studies. *J. Iran. Chem. Soc.* 4, 931 – 43.
60. Xiong C., Yao C. (2009). Synthesis, characterization and application of triethylenetetramine modified polystyrene resin in removal of mercury, cadmium and lead from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 155, 844 – 50.

## APÉNDICES

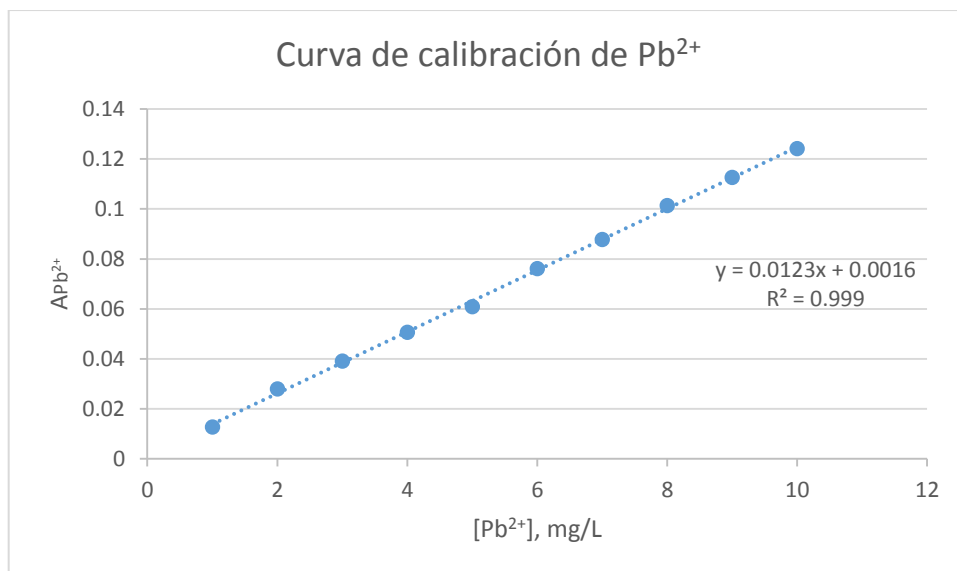
### APÉNDICE A

#### Curvas de calibración

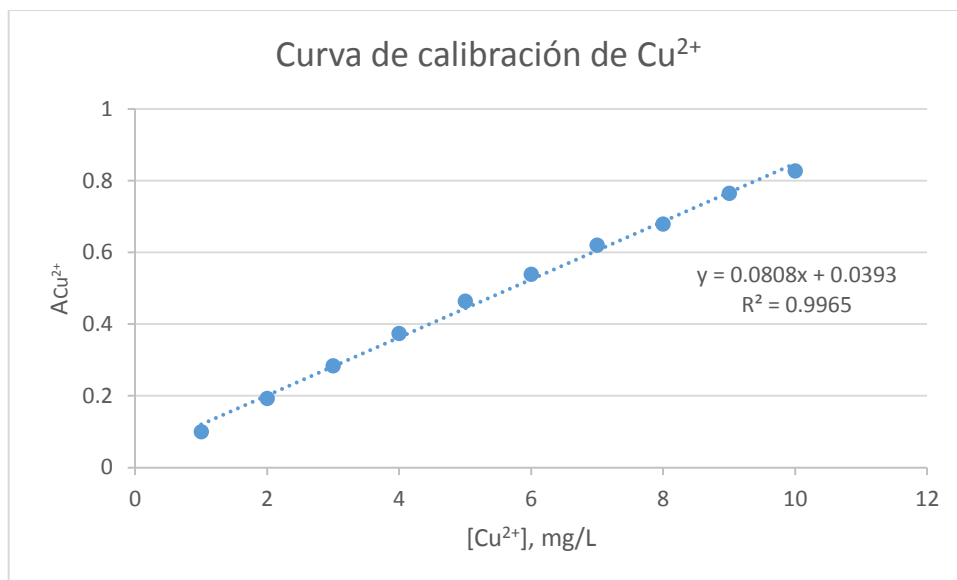
En la Tabla 33 se presentan los datos para las curvas de calibración utilizadas para la cuantificación de cada uno de los metales en este trabajo así como también se presentan los gráficos de las curvas de calibración para  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 62),  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 63),  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 64),  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 65) y  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 66) y sus respectivas ecuaciones generadas.

**Tabla 33.** Datos experimentales para curvas de calibración de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

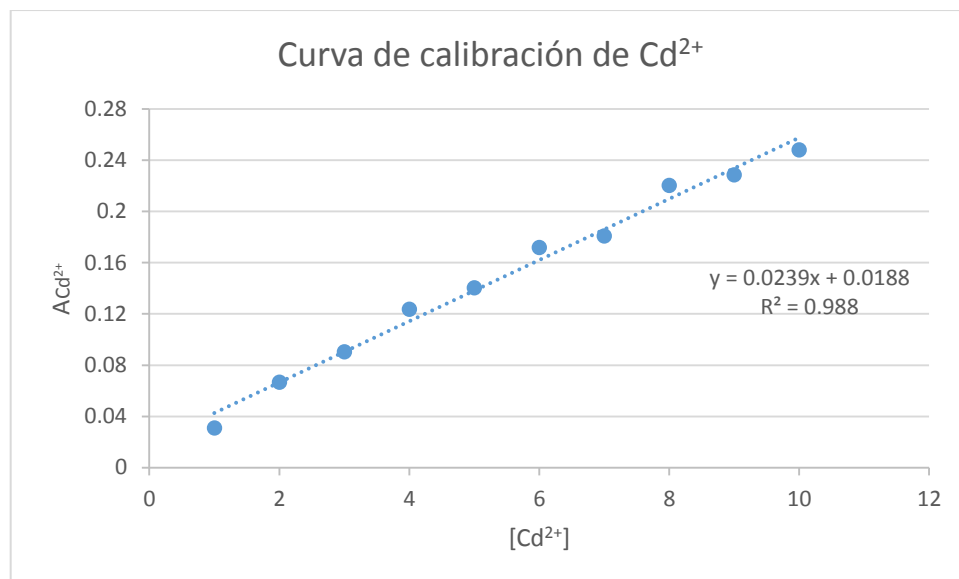
$[\text{Pb}^{2+}]$	$A_{\text{Pb}^{2+}}$	$[\text{Cu}^{2+}]$	$A_{\text{Cu}^{2+}}$	$[\text{Cd}^{2+}]$	$A_{\text{Cd}^{2+}}$	$[\text{Ni}^{2+}]$	$A_{\text{Ni}^{2+}}$	$[\text{Zn}^{2+}]$	$A_{\text{Zn}^{2+}}$
1.0	0.0144	1.0	0.0999	1.0	0.0309	1.0	0.0535	0.20	0.0591
2.0	0.0316	2.0	0.1922	2.0	0.0667	2.0	0.1020	0.40	0.1225
3.0	0.0435	3.0	0.2835	3.0	0.0903	3.0	0.1424	0.60	0.1887
4.0	0.0553	4.0	0.3730	4.0	0.1235	4.0	0.2017	0.80	0.2479
5.0	0.0655	5.0	0.4632	5.0	0.1403	5.0	0.2466	1.0	0.3069
6.0	0.0813	6.0	0.5385	6.0	0.1717	6.0	0.2841		
7.0	0.0929	7.0	0.6197	7.0	0.1809	7.0	0.3150		
8.0	0.1068	8.0	0.6788	8.0	0.2202	8.0	0.3550		
9.0	0.1166	9.0	0.7643	9.0	0.2285	9.0	0.3887		
10	0.1275	10	0.8269	10	0.2481	10	0.4188		



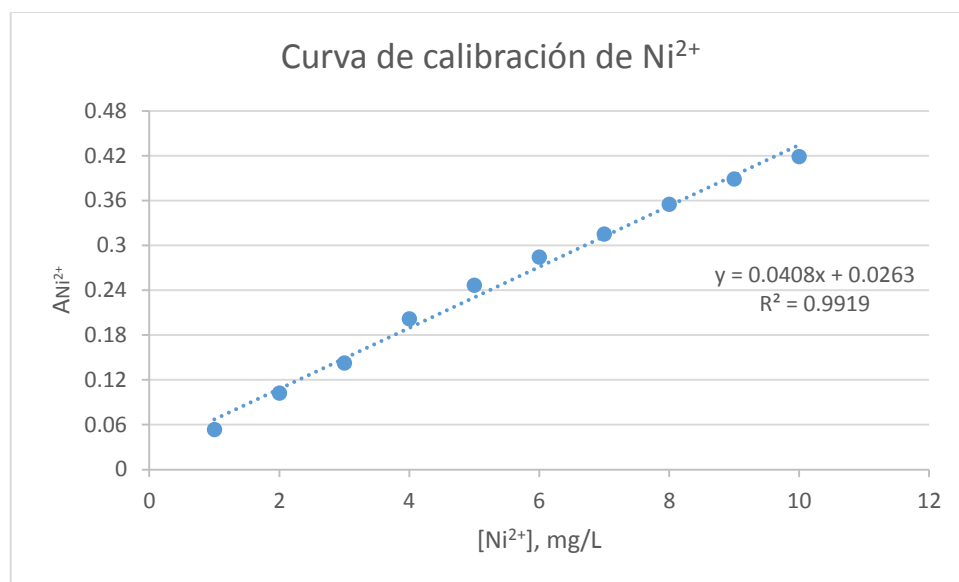
**Figura 62.** Curva de calibración de  $\text{Pb}^{2+}$ .



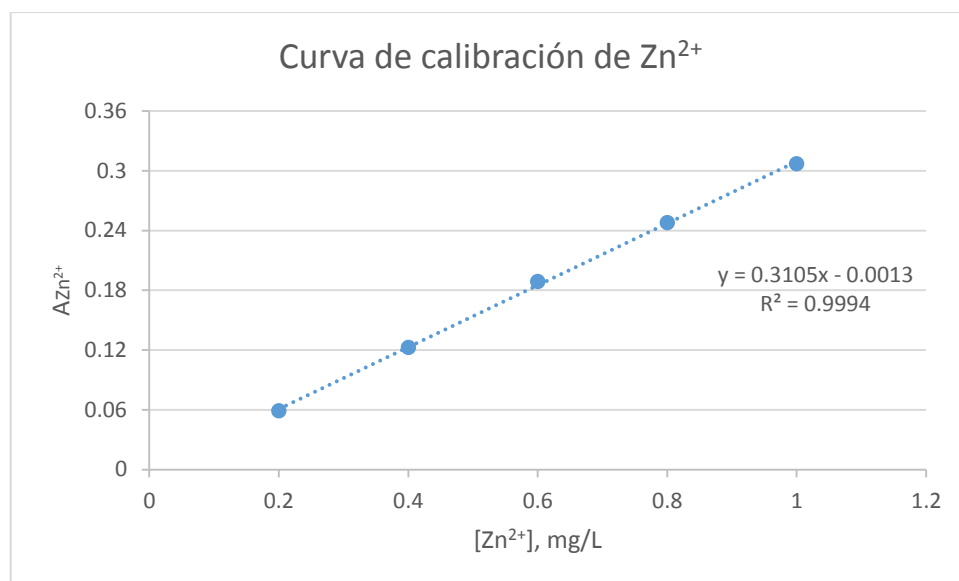
**Figura 63.** Curva de calibración de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 64.** Curva de calibración de  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figura 65.** Curva de calibración de  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Figura 66.** Curva de calibración de  $\text{Zn}^{2+}$ .